

# Über die Hydrolysegeschwindigkeit des Orthoameisensäureäthyläthers

Von

Anton Skrabal, k. M. Akad., und Otto Ringer

(Mit 1 Textfigur)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jänner 1921)

## Einleitung.

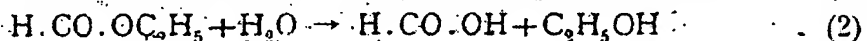
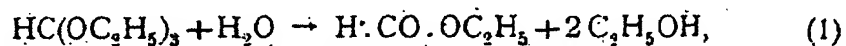
Von der Kenntnis des Zeitverlaufes der einfachen hydrolytischen Reaktionen der verschiedenen Stoffklassen mit ätherartig gebundenem Sauerstoffatom ist die chemische Kinetik noch weit entfernt. So sind auch bis heute die Orthocarbonsäureester, die im Zusammenhang mit wichtigen Konstitutionsproblemen und synthetischen Methoden stehen, hinsichtlich der Kinetik ihrer Hydrolyse in keiner Weise bearbeitet.

Es soll hier mit den Estern der einfachsten Orthocarbonsäure, der hypothetischen Orthoameisensäure, ein Anfang gemacht und die Hydrolyse ihres am leichtesten zugänglichen Esters, des Orthoameisensäureäthylesters  $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , untersucht werden. Nach dem Verhalten dieses Stoffes bei der Hydrolyse, das das Ergebnis vorliegender Untersuchung bildet, wären er und voraussichtlich auch die analogen Verbindungen mit der Atomgruppe  $-\text{C}(\text{OR})_3$ , wo R ein Alkyl bedeutet, sachgemäßer als Äther und nicht als Ester zu bezeichnen, welche sachgemäßere Bezeichnung bereits im Titel gewählt wurde.

Aus der über diese Verbindung und die nächste homologe, den Orthoessigsäureäther, vorliegenden, ziemlich umfangreichen präparativen Literatur ließ sich nun ein Anhaltspunkt so einwandfrei herausfinden, daß er für unsere Arbeit richtungsgebend sein konnte: es könnten bei der Hydrolyse — und zwar ist immer nur von einer durch Säuren bewirkten die Rede — als Abbauprodukte stets

nur Körper mit einer Alkoxygruppe, nämlich die Ester der betreffenden gewöhnlichen Säuren, also der Ameisensäure-, beziehungsweise Essigsäureester, oder deren weitere Zersetzungsprodukte, Säure und Alkohol, vorgefunden werden.

Es dürfte daher angenommen werden, daß die Hydrolyse des Orthoameisensäureäthers sich entsprechend den Reaktionsgleichungen



rechnerisch als eine Folgereaktion mit nur einer Zwischenstufe behandeln lassen würde, eine Annahme, die durch das Experiment auch bestätigt wurde.

Die Geschwindigkeit der zweiten Reaktion, der Verseifung des Ameisensäureesters, in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration des Esters und den Ionen  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  des Wassers ist bereits bekannt.<sup>1</sup> Festzustellen war also die Geschwindigkeit der ersten Reaktion. Nach den Darlegungen von R. Wegscheider<sup>2</sup> handelte es sich grundsätzlich um die Ermittlung der Konstanten von drei Nebenreaktionen, der Wasserverseifung, der alkalischen Verseifung und der sauren Verseifung, in welche Konstanten, da in wässriger Lösung gearbeitet wurde, die konstante Wasserkonzentration miteinbezogen werden kann.

Was die Analysierbarkeit des Reaktionsgemisches als Voraussetzung für die Meßbarkeit der Reaktion und die infolge des Reaktionsverlaufes eintretende, die Verseifungsgeschwindigkeit beeinflussende Veränderung der Azidität anbelangt, so ist folgendes zu sagen. Die erste der beiden Folgewirkungen geht ohne »Säurefönung« vor sich, ihr Verlauf ändert also nichts an der Geschwindigkeit der sauren und alkalischen Verseifung. Die zweite Reaktion macht eine Säure frei, ihr Verlauf verzögert also die alkalische und begünstigt die saure Verseifung. Der Umsatz nach der zweiten Reaktion ergibt sich aus der Titration der gebildeten Ameisensäure, der Umsatz nach der ersten aus der gebildeten Ameisensäure und dem gebildeten Ameisensäureester. Letzterer läßt sich, dank seiner überaus raschen alkalischen Verseifung, durch überschüssiges Alkali, das ihn verseift, und Rücktitrierung mit Säure genau und rasch bestimmen. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Analysenmethode ist eine entsprechende Resistenz des Orthoäthers gegenüber Alkali.

Um diese Voraussetzung zu prüfen, war daher zunächst das Verhalten des Orthoäthers in einem entsprechend alkalischen Medium zu untersuchen.

<sup>1</sup> Vgl. A. Eucken, Zeitschr. f. physik. Chemie, 71 (1910), 550; A. Skrabal und A. Spörk, Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 101; M. H. Palomaa, Ann. Acad. Scient. Fennicae, Ser. A, Tom 4 (1913), No 2.

<sup>2</sup> Zeitschr. physik. Chemie, 41 (1902), 52. — Vgl. auch ibid. 30 (1899), 593.

Der benutzte Orthoameisenäthyläther war ein Kahlbaum'sches Präparat, das immer knapp vor seiner Verwendung durch gebrochene Destillation gereinigt wurde. Die Messungen geschahen im Thermostaten bei 25°.

Es wurde also zunächst der Orthoäther in eine Natriumcarbonatlösung gebracht und durch Titration der Soda mit 0.1-norm. HCl zu Bicarbonat die Titeränderung festgestellt.<sup>1</sup> Der Versuch, der sich über eine Woche erstreckte, ergab nur geringe Titerabnahmen. Im Hinblick auf die sehr rasche alkalische Verseifung des Ameisensäureesters können vom letzteren im Reaktionsgemisch nur Spuren zugegen sein. Er muß nach seiner Bildung nach der ersten Reaktion unter den Bedingungen unseres Versuches mit überlegener Geschwindigkeit weiterverseifen. Das Tempo der Titerabnahme wird also wesentlich durch die Geschwindigkeit der Verseifung des Orthoäthers angegeben.

Um zu prüfen, ob die langsame Verseifung des orthoameisensauren Äthyls in der Sodalösung eine Wasserverseifung, eine saure oder eine alkalische ist, wurde der Orthoäther in eine 0.1-norm. Natronlauge gebracht und deren Titerabnahme mit Säure und Phenolphthalein als Indikator ermittelt. In diesem Medium wird der nach Gleichung (1) langsam entstehende Ameisensäureester noch rascher weggefangen als in der Sodalösung und die Titeränderung der Natronlauge gibt direkt den Umsatz des Orthoäthers an. Im Falle der Wasserverseifung war dann dasselbe Tempo wie in der Sodalösung, im Falle der sauren ein verzögertes, im Falle der alkalischen Verseifung ein beschleunigtes Tempo vorauszusagen. Der Versuch ergab Konstanz des Laugentiters während einer Woche. Eine ganz geringfügige Titerabnahme, die eben noch zu beobachten war, ist genügend durch die unvermeidliche Aufnahme von Luftkohlendure durch die Natronlauge erklärt.

Somit war einerseits wahrscheinlich gemacht, daß der Orthoäther in der Sodalösung sauer verseift, andererseits festgestellt, daß das orthoameisensaure Äthyl weder einer alkalischen noch auch einer Wasserverseifung unterliegt, jedenfalls nicht im Betrage der sonst bisher vorgefundenen Größenordnungen, eine Einschränkung, die prinzipiell aufzufassen und durch den Grad der Genauigkeit der Analysemethoden und die Dauer der Messungen bedingt ist.

Wenn die Reaktion in der Sodalösung wirklich eine saure Verseifung sein soll, so war für eine mineralsaure Lösung eine ungeheuer rasche Reaktion des Orthoäthers zu erwarten.

Die Verseifung wurde daher in einer 0.1-norm. salzsauren Lösung untersucht und die Meßmethode so eingerichtet, daß die erste Stufe der Folgewirkungen, die Reaktion des Orthoäthers

<sup>1</sup> Über die angewandte Titrationmethode siehe A. Skrabal und E. Singer, Monatshefte für Chemie, 40 (1919), 363.

zu Ameisensäureester, bloßgelegt war. Es wurde ein Reaktionsgemisch bereitet, das 0·1 Mole Äther und 0·1 Mole HCl enthielt, diesem von Zeit zu Zeit Proben entnommen, in Kölbchen, in welche sich eine überschüssige Menge 0·1-norm. Baryt befand, einfließen gelassen und diese mit Korkpfropfen, die Natronkalkröhren trugen, verschlossen.

Die Verseifung des Orthoäthers mußte im Augenblick des Alkalisigmachens stillstehen, der aus ihm gebildete Ameisensäureester hingegen, soweit er nicht seinerseits schon sauer verseift war, sehr rasch alkalisch verseifen. Die Titerabnahme der vorgelegten Lauge mußte also nach Abzug des Betrages für die Katalysatorsäure der Summe aus Ameisenester und Ameisensäure und damit der Menge des in der Reaktion verbrauchten Orthoäthers entsprechen.

Die Titerabnahme der Barytlauge zeigte nun stets sowohl bei der sofort nach der Bereitung des Reaktionsgemisches entnommenen Probe, als auch bei allen späteren eine Menge verbrauchten Orthoäthers an, die gleich dessen Anfangskonzentration war. Der Versuch wurde, um ganz sicher zu gehen, wiederholt, immer aber zeigte die erste, gleich zu Beginn der Reaktion entnommene Probe den vollständigen Umsatz des Orthoäthers an.

Die Hydrolyse des Orthoäthers zu Ameisensäureester erfolgt mithin in mineralsaurer Lösung unmeßbar rasch. Dies mußte sich auch auf einem völlig anderen Wege zeigen lassen.

Die Hydrolyse des Ameisensäureesters geht in mineralsaurer Lösung mit mäßiger, genau bekannter Geschwindigkeit vor sich. Wenn Orthoäther in dem sauren Medium reagierte, so lag daher der Fall einer zweistufigen Reaktion vor, bei dem die erste Stufe der zweiten gegenüber mit überragender Geschwindigkeit verläuft, in welchem nicht seltenen Falle, wie zuerst van't Hoff zeigte, der Vorgang durch die einstufige Geschwindigkeitsgleichung der langsameren Teilreaktion dargestellt werden kann. Wurde also dem gleichen Reaktionsgemisch gegenüber eine Meßmethode angewendet, die sich auf die Verfolgung des Umsatzes nach der zweiten Stufe, auf die Messung der gebildeten Ameisensäure gründete, so mußte nach der einstufigen monomolekularen Rechnung die schon bekannte Geschwindigkeitskonstante des Ameisensäureesters herauskommen.

#### Die Reaktion des Ameisensäureesters und des Orthoameisensäureäthers in salzsaurer Lösung.

Die genaue Messung der Konstante der sauren Verseifung des Ameisensäureesters ist durch Palomaa (l. c.) erfolgt und war mit einer Schwierigkeit verbunden, die wie in vielen ähnlichen Fällen in der raschen alkalischen Verseifung des Esters gelegen ist. Wendet man nämlich zur Bestimmung des Säuretitors Natron und

Phenolphthalein an, so erwächst ein Mehrverbrauch durch die alkalische Verseifung des noch vorhandenen Esters im Titrationsendpunkte und bei dem lokalen Überschuß an Titerlösung an der Einflußstelle.

In solchen Fällen wurde häufig als Maßlösung Ammoniak<sup>1</sup> gewählt, das als schwache Basis diesen Nachteil nicht so zeigt, dafür aber die Titration weniger genau macht. Palomaa suchte den Ausweg in der Mitte, indem er das stärkere Äthylamin verwendete.

Nach der Ausbildung des Titrierverfahrens durch N. Bjerrum<sup>2</sup> bietet jedoch die Anwendung schwacher Basen und Säuren als Maßlösungen keine Schwierigkeiten, sowie mit den besten, also bestimmten Titrirexponenten gearbeitet wird. Wir benutzten also Ammoniak und 6.35 als den besten Titrirexponenten, für welchen *p*-Nitrophenol ein geeigneter Indikator ist. Der Titrierfehler ist dann 0.03 cm<sup>3</sup> zu Beginn und 0.1 cm<sup>3</sup> zu Ende der Messung oder 1‰, beziehungsweise 2‰ der laufenden Esterkonzentration, entspricht also der erwünschten Genauigkeit.

Auf diese Weise ist die Titrierung des Versuches 1 gemacht worden. Bei den Versuchen 2 bis 5 wurde rascher und einfacher verfahren, indem Alizarin als Indikator benutzt und von Bläßgelb auf Lila titriert wurde.<sup>3</sup> Die Genauigkeit dieses vereinfachten Verfahrens ist, wie der Versuch lehrt, ebenfalls eine genügende.

Im übrigen wurde ganz ähnlich wie bei Palomaa vorgegangen, nur wurde die Reaktion in größeren Mengen vorgenommen, indem 500 cm<sup>3</sup> Reaktionsgemisch bereitet und Proben zu 50 cm<sup>3</sup> titriert wurden.

### Versuchsreihe I.

#### Ämeisensäureäthylester in salzsaurer Lösung.

##### Versuch 1.

$$\xi = 0.09948, S = 0.09934.$$

| <i>t</i> | $\xi - x$ | <i>k</i> | <i>k</i> |
|----------|-----------|----------|----------|
| 0        | 0.07970   | —        | —        |
| 15       | 0.05962   | 0.0193   | 0.0193   |
| 25       | 0.04918   | 0.0192   | 0.0193   |
| 42       | 0.03516   | 0.0197   | 0.0195   |
| 60       | 0.02520   | 0.0185   | 0.0192   |
| 78       | 0.01778   | 0.0193   | 0.0192   |
| 105      | 0.01072   | 0.0187   | 0.0192   |

Mittel ... 0.0191

*k* für *S* = 1 ... 0.192

<sup>1</sup> Vgl. z. B. A. Kailan, Monatshefte für Chemie, 28 (1907), 1187.

<sup>2</sup> Theorie der alkal. und azidim. Titrierungen, Stuttgart 1914.

<sup>3</sup> Vgl. A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 29.

## Versuch 2.

$$\xi = 0.11255, \quad S = 0.09917$$

| $t$ | $\xi - x$ | $k$    | $k$    |
|-----|-----------|--------|--------|
| 0   | 0.10230   | —      | —      |
| 8   | 0.08844   | 0.0189 | 0.0182 |
| 16  | 0.07658   | 0.0180 | 0.0181 |
| 26  | 0.06362   | 0.0186 | 0.0183 |
| 38  | 0.05102   | 0.0184 | 0.0183 |
| 54  | 0.03836   | 0.0178 | 0.0182 |
| 83  | 0.02304   | 0.0178 | 0.0180 |

Mittel... 0.0181

 $k$  für  $S = 1 \dots 0.183$ 

## Versuch 3.

$$\xi = 0.10835, \quad S = 0.09920$$

| $t$ | $\xi - x$ | $k$    | $k$    |
|-----|-----------|--------|--------|
| 0   | 0.10042   | —      | —      |
| 7   | 0.08844   | 0.0181 | 0.0181 |
| 14  | 0.07768   | 0.0186 | 0.0183 |
| 22  | 0.06682   | 0.0188 | 0.0185 |
| 33  | 0.05474   | 0.0182 | 0.0184 |
| 50  | 0.03998   | 0.0185 | 0.0184 |
| 82  | 0.02242   | 0.0181 | 0.0183 |
| 134 | 0.00878   | 0.0180 | 0.0182 |

Mittel... 0.0183

 $k$  für  $S = 1 \dots 0.185$ 

## Versuchsreihe II.

Orthoameisensäureäthyläther in salzsaurer Lösung.

## Versuch 4.

$$\xi = 0.12935, \quad S = 0.09788$$

| $t$                 | $\xi - x$ | $k$    | $k$    |
|---------------------|-----------|--------|--------|
| 0                   | 0.12014   | —      | —      |
| 8                   | 0.10282   | 0.0195 | 0.0195 |
| 16 <sup>45/60</sup> | 0.08860   | 0.0193 | 0.0194 |
| 27 <sup>50/60</sup> | 0.07002   | 0.0194 | 0.0194 |
| 40                  | 0.05548   | 0.0191 | 0.0193 |
| 55                  | 0.04200   | 0.0186 | 0.0191 |
| 78                  | 0.02740   | 0.0186 | 0.0189 |
| 118                 | 0.01260   | 0.0194 | 0.0191 |

Mittel... 0.0191

 $k$  für  $S = 1 \dots 0.195$

## Versuch 5.

$$\xi = 0.10455, S = 0.09831$$

| $t$ | $\xi - x$ | $k$    | $k$    |
|-----|-----------|--------|--------|
| 0   | 0.09652   | —      | —      |
| 7   | 0.08428   | 0.0104 | 0.0104 |
| 15  | 0.07248   | 0.0189 | 0.0191 |
| 26  | 0.05880   | 0.0190 | 0.0191 |
| 39  | 0.04630   | 0.0184 | 0.0188 |
| 56  | 0.03354   | 0.0190 | 0.0189 |
| 77  | 0.02258   | 0.0188 | 0.0189 |

Mittel... 0.0189

 $k$  für  $S = 1$ ... 0.192

In den Tabellen bedeutet  $S$  die Konzentration der Katalysatorsäure (Salzsäure), die, wie alle übrigen Konzentrationen, in Molen pro Liter angegeben ist,  $\xi$  die Gleichgewichtskonzentration der gebildeten Ameisensäure oder der verseifbare Anteil des Esters,<sup>1</sup>  $\xi - x$  die aus dem laufenden Säuretiter und  $\xi$  und  $S$  ermittelte laufende Konzentration des verseifenden Esters und  $t$  die Zeit in Minuten.

Die Geschwindigkeitskonstante wurde nach der Formel

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{\xi - x_1}{\xi - x_2}$$

und zwar einmal aus je zwei unmittelbar aufeinanderfolgenden Werten von  $t$  und  $\xi - x$ , also nach der Schrittformel,<sup>2</sup> und das andere Mal in der meist üblichen Weise nach der die Fehler abschleifenden Sprungformel berechnet.

Der Mittelwert der auf  $S = 1$  bezogenen Konstanten der sauren Verseifung des Ameisensäureesters aus allen drei Versuchen beträgt 0.187 und stimmt mit dem von Palomaa gefundenen vollkommen überein. Als bester Wert soll jedoch der des Versuches 1 gelten, da er auf dem genauesten Titrationsverfahren (Titration mit einem bestimmten Titrierexponenten) fußt. Wir wollen also an dem Wert festhalten:

$$k = 0.192 \text{ (25°).}$$

Die Versuche 4 und 5 mit dem Orthoameisensäureäthyläther ergaben endlich eine gute Konstanz von  $k$  und für den auf  $S = 1$  bezogenen Wert der Konstante im Mittel  $k = 0.193$ , also denselben Wert wie der Ameisensäureäthylester.

<sup>1</sup> Vgl. W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie, [2], 28 (1883), 449.

<sup>2</sup> Vgl. A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 35 (1914), 1057.

Damit erscheint es bewiesen, daß der Orthoameisensäureäthyläther in stark saurer Lösung unmeßbar rasch in Ameisensäureester übergeht.

### Versuchsplan für die Messung der raschen Reaktion.

Weil die Reaktion (1) in Lösungen  $[H^+] = 0.1$  unmeßbar rasch geht, in Lösungen  $[OH^-] = 0.1$  oder  $[H^+] = 10^{-13}$  aber so gut wie still steht, war vor auszusehen, daß sie bei einer mittleren Azidität mit einer leicht meßbaren Geschwindigkeit vorwärts schreitet. Es war ferner naheliegend, durch Anwendung verschiedener Wasserstoffionpuffer die geeignetste Azidität aufzusuchen.

Um die saure Verseifung des Orthoäthers zu verlangsamen, wurde sie zunächst in dem Reaktionsgemisch (Grammformelgewichte pro Liter)



also bei der Azidität  $[H^+] = 7.2 \times 10^{-6}$  vorgenommen. Die Meßmethode war dieselbe wie die zu Anfang gehandhabte: Auffangen einer Probe in überschüssiger Lauge und Messung des aus dem Orthoäther gebildeten Ameisenesters. Die erste, sofort nach Inangsetzung der Reaktion vorgenommene Messung ergab einen Ablauf zu 50%. Die Hydrolyse ist also auch bei dieser Azidität für die Messung zu rasch.

Damit war ein Fall von Wasserstoffion-Katalyse gegeben von so ungewöhnlicher Geschwindigkeit, wie sie bisher bei sauren Verseifungen noch nicht beobachtet worden war.

Die rasche Verseifung in der Essigsäure-Acetatlösung rechtfertigt neuerdings die eingangs ausgesprochene Vermutung, wonach die in der Sodalösung beobachtete langsame Reaktion eine saure Verseifung sei.

Es wurde kurze Zeit versucht, die Reaktion in einer Carbonatlösung zu messen, wobei zur Erhöhung der Geschwindigkeit ein reichlicher Bicarbonatzusatz angewandt wurde. Tatsächlich war alsdann die Abnahme des Sodatiters eine merklich raschere, abermals ein Zeichen, daß der Orthoäther in der Sodalösung wirklich sauer verseift, doch wurde von jenen Versuchen bald Abstand genommen: Die Reaktion war noch immer zu langsam, um brauchbare Resultate zu geben, und überdies verträgt gerade der Carbonat-Bicarbonatpuffer mit hoher Bicarbonatkonzentration keine Versuchsdauer von vielen Tagen.

Ähnliches gilt für einen Ammoniak-Ammonsalzpuffer, der die Azidität bis  $[H^+] = 10^{-9}$  herabzusetzen erlaubt.

<sup>1</sup> Siehe A. Skrabal und O. Ringer, l. c.



Damit erschienen noch zwei Wege offen, deren Einschlagung ein geeignetes Reaktionstempo versprach: die Wahl eines Puffers mit dem Bereich um  $[H^+] = 10^{-8}$  herum oder eines solchen um  $[H^+] = 10^{-7}$ .

Auch der erstere Weg erwies sich nicht als gut gangbar. Zwar wäre bei  $[H^+] = 10^{-8}$  die Aufgabe vom formalen Standpunkte besonders reizvoll gewesen. Wie aus dem schließlich ermittelten Zahlenwert der Konstante des Orthoäthers und den schon bekannten der sauren und alkalischen Verseifung des Ameisensäureesters hervorgeht, wäre die zweistufige Reaktion hier wirklich als solche aufgetreten. Beide Teilreaktionen hätten Geschwindigkeiten gleicher Größenordnung gehabt, die erste wäre die saure Verseifung des Orthoäthers ohne Säurelösung und durch Wasserstoffion beschleunigt, die zweite die alkalische Verseifung — die saure wäre zu vernachlässigen gewesen — des Ameisensäureesters mit Säurelösung und durch Wasserstoffion verzögert gewesen. Der mathematische Ausdruck des ganzen Vorganges wäre ein System simultaner Differentialgleichungen von der Form:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(a-x) \frac{c+y}{b-y}, \\ \frac{dy}{dt} &= k_2(x-y) \frac{b-y}{c+y} \end{aligned} \right\}$$

Ohne auf die Frage der Integration des Systems oder der weiteren Möglichkeiten des Operierens mit diesen Gleichungen einzugehen, kann gesagt werden, daß alle Methoden mathematische Ausdrücke von derartiger Kompliziertheit zur Verfügung gestellt hätten, daß ihre Benutzung im Hinblick auf die zu erwartende Genauigkeit der Analysenergebnisse von sehr fraglichem Werte erschien. Der gleichzeitig anwesenden Puffersalze wegen müßte nämlich zur Bestimmung des Ameisensäureesters ein großer Alkaliüberschuß genommen werden, so daß sich  $x-y$  als kleine Differenz, also nur wenig genau ermittelt. Überdies mangelt es gerade in dem Gebiete  $[H^+] = 10^{-8}$  an einem Puffer von normaler Brauchbarkeit.

In diesem wie in vielen ähnlichen Fällen ist die Hinarbeitung auf möglichst einfache und durchsichtige Verhältnisse dringend geboten. Solche liefert die Azidität  $[H^+] = 10^{-7}$ , also die Messung der Reaktion im Neutralitätsgebiete.

Hier steht ein Phosphatpuffer aus primärem und sekundärem Phosphat zur Verfügung. Die Dissoziationskonstante der Phosphorsäure nach der zweiten Stufe ist  $1.95 \times 10^{-7}$  oder mit hinreichender Genauigkeit  $2 \times 10^{-7}$ , die Umgebung einer Wasserstoffionkonzentration dieses Zahlenwertes war also in Betracht zu ziehen. Die alkalische Verseifung des Ameisensäureesters mußte, wie eine Überschlagsrechnung ergab, hier schon sehr langsam erfolgen. Damit

konnte eine sehr wesentliche Vereinfachung der Verhältnisse angestrebt werden. Verlieh hier die Reaktion des Orthoäthers so rasch, daß für die Dauer des verfolgten Reaktionsablaufes die die Azidität beeinflussende Verseifung des Ameisenesters vernachlässigt werden durfte, so war eine Isolierung der Reaktion der ersten Stufe, um die es sich ja handelt, und die ohne Säurelösung verläuft, in einem Medium konstanter Azidität erreicht, mithin auf den zu messenden Zeitvorgang das einfachste Zeitgesetz, die einstufige Gleichung erster Ordnung, anwendbar.

Von den Reaktionspartnern war hier nur einer zu analysieren, der gebildete Ameisensäureester, und dies konnte nur durch alkalische Verseifung des letzteren durch einen hinzugefügten entsprechenden Überschuß an Lauge, wobei die zu messende Reaktion unter einem zweckentsprechend gebremst wurde, und nachherige Rücktitrierung auf sekundäres Phosphat geschehen.

Um nun zu erfahren, ob diese wünschenswerten Versuchsbedingungen wirklich realisierbar wären, mußte zunächst ein Anhaltspunkt für die Geschwindigkeit, mit der der Orthoäther hier reagiert, gefunden werden, und so wurden zunächst unter Zugrundelegung dieser Annahmen, ohne Rücksicht darauf, ob sie exakt erfüllt sind, einige orientierende Vorversuche bei einem Verhältnisse der Puffersalze 1:1, also bei einer Azidität  $[H'] = 2 \times 10^{-7}$  ausgeführt; so groß konnten die etwaigen Fehler keineswegs sein, um nicht wenigstens die Größenordnung der Reaktionsgeschwindigkeit erkennen zu lassen.

Diese Vorversuche zeigten nun, daß der Reaktionsablauf in der Tat in wenigen Stunden erfolgte, und lieferten als abgerundeten, ungefähren Zahlenwert die Konstante 50000, bezogen auf  $[H'] = 1$ .

Nun war es möglich, die ganze Versuchsanordnung auf eine exakte Basis zu stellen. Wie dies erreicht worden ist, soll im folgenden kurz gezeigt werden.

Es sollen bedeuten:

- $k$  Konstante der sauren Verseifung des Orthoäthers für  $[H'] = 1$ .
- $k_a$  Konstante der alkalischen Verseifung des Ameisenesters für  $[OH'] = 1$ .
- $k_2$  Dissoziationskonstante der Phosphorsäure nach der zweiten Stufe.
- $k_3$  Dissoziationskonstante der Phosphorsäure nach der dritten Stufe.
- $a$  Anfangskonzentration des Orthoäthers.
- $\pi$  „ „ „ primären Phosphats.
- $\sigma$  „ „ „ sekundären Phosphats.
- $k'$  Wasserstoffionkonzentration.
- $n = 10^{-14}$  Wasserkonstante für  $25^\circ$ .
- $x$  Umsatzvariable der ersten Reaktion.
- $y$  „ „ „ zweiten „

Für  $k$  wurde der Orientierungswert  $k = 5 \times 10^4$ , für  $k_a$  der Wert<sup>1</sup>  $k_a = 1400$  benutzt. Weil es sich lediglich um die Ermittlung der besten Versuchsbedingungen handelt, darf man sich mit ungefähren Zahlenwerten begnügen.

Für den Beginn der Reaktion gilt:

$$h = k_2 \frac{\pi}{\sigma}. \quad (3)$$

Im Zuge der Reaktion entsteht eine Menge  $y$  an Ameisensäure, sie ist stärker als die Phosphorsäure nach der zweiten Stufe und verwandelt  $y$  Mole des sekundären Phosphats in primäres Phosphat. Es gilt daher für die laufende Azidität

$$h = k_2 \frac{\pi + y}{\sigma - y}. \quad (4)$$

Indem wir  $h$  als konstant nach (3) setzen, machen wir einen Fehler  $F$ . Er beträgt in Prozenten:

$$F = \frac{k_2 \frac{\pi + y}{\sigma - y} - k_2 \frac{\pi}{\sigma}}{k_2 \frac{\pi}{\sigma}} \cdot 100 = \frac{y(\pi + \sigma)}{\pi(\sigma - y)} \cdot 100. \quad (5)$$

Um diesen Fehler in einem beliebigen Stadium der Reaktion also für einen beliebigen Wert des  $x$  zu ermitteln, bedarf es der Kenntnis der Beziehung zwischen  $y$  und  $x$ , und, weil  $F$  klein sein soll, so darf man sich mit einer annähernden Beziehung begnügen. Die Annäherung, die wir machen und die um so besser erfüllt ist, je kleiner das  $F$  oder je unveränderlicher das  $h$  ist, besteht darin, daß wir  $y$  als klein gegenüber  $x$ ,  $\pi$  und  $\sigma$  vernachlässigen. Dann vereinfachen sich unsere simultanen Differentialgleichungen und werden:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k h (a - x), \\ \frac{dy}{dt} &= k_a \frac{w}{h} x, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

wo  $h$  den Wert nach (3) hat.

Hierin folgt durch Division

$$\frac{dy}{dx} = \frac{k_a w}{k h^2} \cdot \frac{x}{a - x}$$

<sup>1</sup> A. Skrabal und A. Sperk, l. c.

und integriert:

$$y = \frac{k_a w}{k h^2} \{a - x - a \ln(a - x)\} + J.$$

Die Integrationskonstante  $J$  folgt aus  $y = 0$  für  $x = 0$ . Ihre Einsetzung ergibt schließlich als gesuchte Beziehung:

$$y = \frac{k_b w}{k h^2} \left\{ a \ln \frac{a}{a-x} - x \right\}. \quad (7)$$

Nach diesem Ausdruck können nun die  $y$  für beliebige  $a$ ,  $x$  und  $h$  berechnet und durch Einsetzung von  $y$  in (5) die Fehler- $F$  in ihrer Abhängigkeit von  $y$  und den Puffersalzmengen  $\pi$  und  $\sigma$  ermittelt werden.

Dies wurde für eine Reihe von Fällen durchgeführt und es ergaben sich für eine Anzahl von ihnen genügend kleine Werte von  $F$ .

Die erhaltenen Resultate wurden für die festzusetzenden Versuchsbedingungen unter Berücksichtigung noch folgender Gesichtspunkte verwertet.

Die einzig mögliche Art der Analyse wurde schon gekennzeichnet. Die Hauptsache war, mit möglichst geringen Laugenüberschüssen auszukommen, wenn das Analysenergebnis als kleine Differenz nicht sehr ungenau sein sollte.

Dem stand entgegen die Anwesenheit der Puffersalze. Je geringere Mengen an Puffersalzen verwendet werden durften, um so geringer durfte die Laugenmenge angesetzt werden. Sie durften jedoch nicht zu gering gewählt werden, denn aus (5) geht hervor, daß  $F$  um so kleiner ist, je größer  $\pi$  und  $\sigma$  sind. Zwischen diesen entgegengesetzten Rücksichten mußte also der Mittelweg gesucht und gefunden werden.

Der Laugenüberschuß war so zu bemessen, daß der zu analysierende Ameisenester in kurzer Zeit quantitativ verseift. Bei geringem Laugenüberschuß verseift er zunächst in der überschüssigen Lauge und dann, wenn diese verbraucht, in einem Gemisch von sekundärem und tertiärem Phosphat. Die Reaktionszeit für die Esterverseifung ist reichlich bemessen, wenn wir sie für die Alkalität berechnen, die zu Ende der Reaktion herrscht. Diese Alkalität folgt entsprechend dem Hydrolysegleichgewicht

$$\frac{[\text{HPO}_4''] [\text{OH}']}{[\text{PO}_4''']} = \frac{n}{k_3},$$

aus der quadratischen Gleichung

$$[\text{OH}'] = \frac{n}{k_3} \cdot \frac{T - [\text{OH}']}{S + [\text{OH}']}$$

oder

$$[\text{OH}']^2 + \left(S + \frac{n}{k_s}\right)[\text{OH}'] - \frac{n}{k_s}T = 0, \quad (8)$$

wo  $S$  und  $T$  die »analytischen Konzentrationen« des sekundären beziehungsweise tertiären Phosphats bedeuten.

Nehmen wir den Ameisenester als verseift an, wenn er sich zu 99% umgesetzt hat, so berechnet sich für die Alkalität  $[\text{OH}']$  die Reaktionszeit  $R$  in Minuten nach der Gleichung

$$k_a[\text{OH}']R = \ln 100. \quad (9)$$

Der Laugenüberschuß wurde so bemessen, daß  $R$  nur Minutenbruchteile beträgt. Weil der Ameisenester zunächst in einem wesentlich alkalischeren Medium verseift, ist diese Festsetzung sicher viel zu reichlich, man überzeugt sich jedoch bald, daß hier nicht viel zu ersparen ist.

Aus diesen dargelegten Gesichtspunkten wurden nun Reihen von Versuchsbedingungen erwogen und schließlich die folgenden als die geeignetsten gewählt:

|                         | Versuchsreihe A    | Versuchsreihe B    |
|-------------------------|--------------------|--------------------|
| $a$ .....               | 0.1                | 0.1                |
| $\pi$ .....             | 0.03               | 0.06               |
| $\sigma$ .....          | 0.06               | 0.06               |
| $h$ (3).....            | $1 \times 10^{-2}$ | $2 \times 10^{-2}$ |
| $x$ .....               | 0.07               | 0.09               |
| $y$ (7).....            | 0.0014             | 0.00098            |
| $F$ (5).....            | 7.2                | 3.3                |
| $L$ .....               | 0.14               | 0.20               |
| $S$ .....               | 0.05               | 0.07               |
| $T$ .....               | 0.04               | 0.05               |
| $[\text{OH}']$ (8)..... | 0.013              | 0.013              |
| $R$ (9).....            | 0.25               | 0.25               |

Der nach (5) berechnete, aus der Inkonzanz der Azidität fließende Fehler erscheint hier für jenes  $x$  angegeben, bis zu welchem die Reaktion messend verfolgt wurde, also für das Ende der Messung. Für Mitte und Anfang der Messung ist er natürlich wesentlich geringer, so daß die Azidität mit hinreichender Genauigkeit als konstant angenommen werden durfte.

$L$  ist die zur Fixierung des reagierenden Systems und zur Verseifung des gebildeten Ameisenesters angewandte Laugenmenge. Sie ist, wie die übrigen Konzentrationen, in der Tabelle in Molen pro Liter angeführt.

### Die Messung der sauren Verseifung des Orthoäthers.

Die Titration geschah nach den Angaben Bjerrum's zu sekundärem Phosphat, und zwar zu einem Titrierexponenten 9.57 und unter Verwendung einer mit dem Indikator angefärbten Sörensen'schen Standardlösung. Auf 100 cm<sup>3</sup> der letzteren sowie der ausitierten Lösung wurden 13 Tropfen einer einpromilligen alkoholischen Phenolphthaleinlösung benutzt.

Bei diesem Titrierexponenten war eine saure Verseifung des Orthoäthers nicht zu befürchten, hingegen mußte die Anwendung einer starken Säure als Maßlösung vermieden werden mit Rücksicht auf den lokalen Säureüberschuß an der Einflußstelle, der zur sauren Verseifung des Orthoäthers führen konnte. Letztere verläuft ohne Säuretönung, wäre also an sich ohne nachteilige Wirkung, führt jedoch zu Ameisenester, welcher letzterer in der zu titrierenden Lösung alkalisch verseift und einen fehlerhaften Minderverbrauch an Titriersäure herbeiführen würde. Aus diesem Grunde wurde 0.1-norm. Essigsäure als Maßlösung benutzt, was für die Genauigkeit der Titration ohne Belang war, da die Dissoziationskonstante der Essigsäure wesentlich größer ist als  $k_2$  der Phosphorsäure.

Die Durchführung der Versuche geschah folgendermaßen:

Als Puffersalze wurden die Kahlbaum'schen Präparate  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nach Sörensen verwendet. Die eingewogenen Mengen wurden in einem Maßkolben zu 500 cm<sup>3</sup> in ausgekochtem Wasser gelöst und der mittels einer Rey'schen Pipette eingewogene Orthoäther hinzugegeben, bis zur Marke aufgefüllt, in den Reaktionskolben übergegossen, rasch auf 25° gebracht und der Reaktionskolben in den Thermostaten gehängt.

Der Reaktionskolben war mit einer abschließbaren Hebevorrichtung versehen, die es gestattete, unter möglichst kleinen Verdampfungsverlusten die Proben zu entnehmen. Diese wurden in einem Maßkolben zu 50 cm<sup>3</sup> aufgefangen und von diesem in ein Becherglas gebracht (Zeitablesung), in welches zuvor aus einer automatischen Pipette die erforderliche Menge Lauge gegeben worden war. Nach einigem Zuwarten ( $\frac{1}{4}$  Minute, siehe oben) erfolgte die Rücktitrierung mit Essigsäure.

Die Berechnung geschah nach der Formel:

$$kh = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{a - x_1}{a - x_2} \quad (10)$$

Die Methode, wie sie geschildert, ließ keine besondere Genauigkeit erwarten, da trotz aller Einschränkung mit ziemlichen Laugenüberschüssen gearbeitet werden mußte, die laufende Konzentration  $a - x$  daher als kleine Differenz herauskam. Dazu treten noch die

unvermeidlichen Fehler, die infolge Einwirkung der Luftkohlensäure stets mit Arbeiten verbunden sind, bei denen einige Zeit hindurch mit stark alkalischen Lösungen umgegangen werden muß.

Endlich kam noch eine weitere Fehlerquelle in Betracht, deren Einfluß nicht noch weitergehend ausgeschaltet werden konnte, und die den Grad der Genauigkeit um noch eine Stufe herabdrückte. Es war dies die Verdampfung des Ameisensäureesters, der für sich bei  $54^{\circ}$  siedet und in dem reagierenden Gemisch von  $25^{\circ}$  einen hohen Teildampfdruck aufweist.

Nun ist dieser Tatbestand der genauen Messung der sauren und alkalischen Verseifung jenes Esters wenig hinderlich. Bei diesen raschen Reaktionen sinkt die Konzentration des flüchtigen Reaktionspartners mit der Zeit rasch ab unter Bildung nichtflüchtiger Reaktionsprodukte, die gemessen werden. Hier aber nimmt die Konzentration des flüchtigen Stoffes mit der Zeit zu und hat die größten Werte gegen Ende, also im zweiten, ungleich längeren Teile der Reaktion, und zur Messung des Reaktionsfortschrittes dient der sich bildende flüchtige Stoff.

Auch die oben erwähnte Art der Probenentnahme konnte diesen Übelstand nur vermindern, nicht aber beseitigen, denn mit der Dauer der Reaktion und der allmählichen Entleerung des Reaktionskolbens wird der Luftraum im letzteren und damit die Verdampfung immer größer.

Der Verlust infolge Verdampfung ist auch aus den Versuchstabellen ersichtlich aus den dort angegebenen Werten für die Zeit ~~Unendlich~~. Der ~~Ausweg, der in solchen Fällen oft gewählt wird,~~ nämlich der, die laufende Konzentration nicht aus dem Anfangswerte, sondern aus dem Endwerte zu ermitteln, war hier nicht gangbar, weil ja durch die Verdampfung nicht die Konzentration des reagierenden Stoffes, sondern die zu messende des flüchtigen Reaktionsproduktes vermindert wurde.

In den folgenden Tabellen bedeutet  $a$  die eingewogene Menge des Orthoäthers, die der Berechnung zugrunde gelegt wurde,  $x_{\infty}$  die zu Ende der Reaktion durch Analyse gefundene Menge des Ameisenesters. Weil Gegenreaktion sicher nicht vorliegt, hätte  $x_{\infty} = a$  erwartet werden dürfen. Infolge Verdampfung wurde  $x_{\infty} < a$  gefunden. Die geschilderte Erscheinung gibt sich vor allem in einem starken Absinken der Konstanten im letzten Viertel der Reaktion zu erkennen. In der Versuchsreihe B, deren Reaktionen länger verfolgt wurden, zeigt sich das Gefälle deutlicher als in der Versuchsreihe A. Die infolge der Verdampfung zu klein gefundenen Konstantenwerte wurden in den Tabellen eingeklammert und bei der Berechnung des Mittels weggelassen. Wir lassen nun die Messungen folgen:

A. Skrabal und O. Ringer,

## Versuchsreihe A.

$$h = 1 \times 10^{-7}$$

## Versuch 6.

$$a = 0.10949, x_{\infty} = 0.10288$$

| $t$ | $a-x$   | $kh$   | $kh$   |
|-----|---------|--------|--------|
| 0   | 0.09859 | —      | —      |
| 25  | 0.08254 | 0.0071 | 0.0071 |
| 57  | 0.06631 | 0.0069 | 0.0069 |
| 94  | 0.05195 | 0.0066 | 0.0069 |
| 153 | 0.03497 | 0.0067 | 0.0068 |

$$kh = 0.00679$$

## Versuch 7.

$$a = 0.11700, x_{\infty} = 0.10576$$

| $t$ | $a-x$   | $kh$   | $kh$   |
|-----|---------|--------|--------|
| 0   | 0.10550 | —      | —      |
| 23  | 0.08958 | 0.0071 | 0.0071 |
| 47  | 0.07684 | 0.0064 | 0.0067 |
| 82  | 0.06094 | 0.0065 | 0.0067 |
| 125 | 0.04580 | 0.0066 | 0.0066 |
| 185 | 0.03210 | 0.0059 | 0.0064 |

$$kh = 0.00664$$

## Versuch 8.

$$a = 0.11340, x_{\infty} = 0.10590$$

| $t$ | $a-x$  | $kh$   | $kh$   |
|-----|--------|--------|--------|
| 0   | 0.0952 | —      | —      |
| 21  | 0.0835 | 0.0062 | 0.0062 |
| 46  | 0.0703 | 0.0069 | 0.0069 |
| 77  | 0.0564 | 0.0071 | 0.0068 |
| 118 | 0.0423 | 0.0070 | 0.0069 |

$$kh = 0.00685$$

## Versuch 9.

$$a = 0.11203, x_{\infty} = 0.10448$$

| $t$ | $a-x$   | $kh$   | $kh$   |
|-----|---------|--------|--------|
| 0   | 0.10543 | —      | —      |
| 19  | 0.09369 | 0.0062 | 0.0062 |
| 46  | 0.07637 | 0.0075 | 0.0070 |
| 77  | 0.06255 | 0.0064 | 0.0068 |
| 115 | 0.04863 | 0.0066 | 0.0067 |
| 169 | 0.03433 | 0.0064 | 0.0066 |

$$kh = 0.00669$$



## Versuchsreihe B.

$$h = 2 \times 10^{-7}$$

## Versuch 10.

$$a = 0.09733, \quad x_{\infty} = 0.08986$$

| $t$ | $a-x$     | $kh$     | $kh$     |
|-----|-----------|----------|----------|
| 0   | 0.08405   | —        | —        |
| 15  | 0.06807   | 0.0141   | 0.0141   |
| 53  | 0.03987   | 0.0141   | 0.0141   |
| 81  | 0.02665   | 0.0144   | 0.0142   |
| 117 | (0.01847) | (0.0102) | (0.0129) |
| 166 | (0.01259) | (0.0078) | (0.0114) |

$$kh = 0.01415$$

## Versuch 11.

$$a = 0.10527, \quad x_{\infty} = 0.09621$$

| $t$ | $a-x$     | $kh$     | $kh$     |
|-----|-----------|----------|----------|
| 0   | 0.08927   | —        | —        |
| 9   | 0.07903   | 0.0135   | 0.0135   |
| 20  | 0.06705   | 0.0149   | 0.0143   |
| 34  | 0.05535   | 0.0137   | 0.0141   |
| 60  | 0.03541   | 0.0127   | 0.0134   |
| 100 | (0.02451) | (0.0119) | (0.0129) |
| 136 | (0.01709) | (0.0120) | (0.0120) |

$$kh = 0.01373$$

Die erste Reihe  $kh$  wurde immer durch intervallweise Integration, die zweite durch Integration von Anfang an berechnet. Die Mittelwerte von  $kh$  wurden aus allen Kombinationen aller nicht eingeklammerten Meßergebnisse errechnet.

Die Konstanz von  $kh$  innerhalb der einzelnen Versuche konnte nach den angeführten Fehlerquellen nicht besser erwartet werden.

Die Werte der Versuchsreihe A geben ihrerseits als Mittel

$$kh = 0.00674 \quad (h = 1 \times 10^{-7})$$

und die zwei der Versuchsreihe B

$$kh = 0.01394 \quad (h = 2 \times 10^{-7})$$

Sie stehen also ebenso wie die Azidität im Verhältnisse 1:2 mit einer Abweichung von nur etwa 3%.

Damit erscheint nachgewiesen, daß sich die Hydrolyse des Orthoameisensäureäthyläthers zu Ameisensäureäthylester als eine einstufige Reaktion berechnen läßt, deren Geschwindigkeit der Konzentration von Orthoäther und Wasserstoffion proportional ist.

Bezieht man die Geschwindigkeit auf die Konzentrationseinheit von Orthoäther und Wasserstoffion, so erhält man  $6.85 \times 10^4$  oder abgerundet:

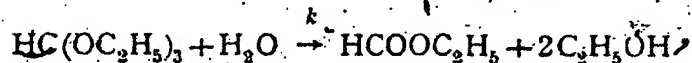
$$k = 70000 \quad (25^\circ).$$

Hieraus folgt für  $[H^+] = 0.1$  eine Halbierungszeit von  $1 \times 10^{-4}$  Minuten oder — für den Ablauf zu 99% — eine Reaktionszeit von  $6 \times 10^{-4}$  Minuten, im Einklange mit dem Ergebnisse der Messungen in 0.1-norm. HCl-Lösung.

Auch die Ergebnisse der Vorversuche stimmen mit dem Zahlenwert der Konstante überein. Auf der einen Seite berechnen sich nämlich aus ihr für die Halbierungszeit in dem Essigsäure-Acetat-Versuch ( $k = 7 \times 10^{-6}$ ) 1 Minute, auf der anderen Seite für den Ablauf zu nur 10% eine Reaktionszeit von 20 Tagen für den Carbonat-Bicarbonat-Versuch ( $k = 6 \times 10^{-11}$ ) und von 10000 Tagen für die Hydrolyse durch 0.1-norm. NaOH ( $k = 10^{-13}$ ).

### Über die chemische Natur des Äthylorthoformiats.

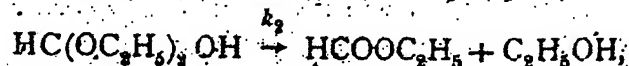
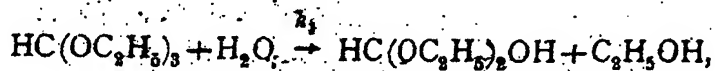
Nach dem Ergebnis unserer Messungen reagiert sonach der Orthoameisensäureäther im Sinne der Gleichung



mit einer Geschwindigkeit  $k$ , die der Wasserstoffionkonzentration proportional ist. Für  $[H^+] = 1$  hat  $k$  den ungeheuren Wert von 70000.

Ob diese rasche saure Hydrolyse direkt, in einem Zuge, oder über Zwischenstufen verläuft, diese Frage bleibt unentschieden. Beide Annahmen sind mit dem Ergebnis der Messungen verträglich. Das »chemische Gefühl« spricht für den Stufenverlauf. Die Neigung, Stufenreaktionen im vorliegenden Falle und in ähnlichen Fällen anzunehmen, entspricht unseren derzeitigen molekular-kinetischen, auf wahrscheinlichkeitstheoretischen Anschauungen beruhenden und auf allgemeine Erfahrungen sich stützenden Vorstellungen.

Folgen wir dieser Neigung, so hätten wir mindestens zwei Stufenreaktionen anzunehmen:

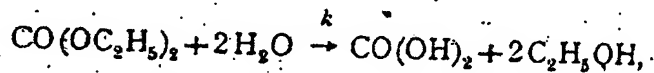


wo zwischen  $k_1$  und  $k_2$  Beziehungen gelten müssen, die so geartet, daß sich meßnerisch die Stufenfolge mit den Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  genau so wie die direkte Reaktion mit der Konstanten  $k$  verhält. Es sind zwei Beziehungen, die dieser Bedingung Genüge leisten.

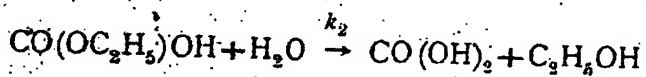
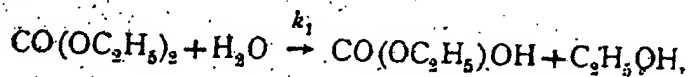
1. Fall. Die Konstante  $k_1$  ist sehr groß gegenüber  $k_2$ . Der Orthoameisensäureäther geht relativ rasch in den Zwischenstoff  $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$  über und was gemessen wird, ist die Umwandlung des letzteren in Ameisenester. Die gemessene Konstante  $k$  ist  $k = k_2$ . Gegen diese Hypothese spricht der Umstand, daß der Zwischenstoff bisher weder isoliert noch nachgewiesen werden konnte. Weil sich im alkalisch gemachten Medium weder Ameisenester noch seine Verseifungsprodukte bilden, kann  $k_2$  in diesem Medium nur sehr klein sein. Durch Auflösung des Orthoäthers in verdünnter Säure und sofortige Alkalisierung der Lösung müßte sich der Orthoäther so gut wie vollständig in das Zwischenprodukt verwandeln und letzteres sich sodann nachweisen und z. B. durch Vakuumdestillation isolieren lassen. Daß dies der präparativen Kunst noch nicht gelungen, spricht gegen die Annahme  $k_1 \gg k_2$ .

2. Fall. Die Konstante  $k_1$  ist sehr klein gegenüber  $k_2$ . Der Orthoäther bildet relativ langsam den Zwischenstoff  $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$ , der sich seinerseits relativ rasch zu Ameisenester umsetzt. Die gemessene Konstante  $k$  ist  $k = k_1$ . Daß sich der Zwischenstoff noch nicht nachweisen, geschweige denn isolieren ließ, spricht zugunsten der Annahme  $k_1 \ll k_2$ .

Aber auch direkte Beobachtungen, die an einem anderen Stoffe gemacht worden sind, welcher an denselben Kohlenstoff Hydroxyl und Alkoxyl gebunden hat, sprechen für  $k_1 \ll k_2$ . Wir meinen die Verseifung der Kohlensäureester.<sup>1</sup> Auch diese Reaktion verläuft nach den Messungen wie eine einstufige Reaktion



die ebenso wie die Hydrolyse des Ameisensäureorthoäthers in die Stufenfolge



zerlegt gedacht werden kann. Hier hat man es aber in der Hand, die zweite der beiden Stufenreaktionen bloßzulegen, indem sich der Zwischenstoff in Form seines Natriumsalzes darstellen und in bezug auf seine Reaktionsfähigkeit direkt untersuchen läßt. Bringt man dieses Natriumsalz in wässrige Lösung, so lehrt der Versuch,

<sup>1</sup> A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 305.

daß es unter allen Verhältnissen, d. h. bei jeder in Betracht kommenden Äzidität, so gut wie momentan zu Kohlensäure und Alkohol reagiert.

Wenn wir demnach, der allgemeinen Neigung folgend, die meßbare Reaktion der Verseifung der Kohlensäureester in eine Stufenfolge zerlegen, so sind, was die Konstanten der Stufenfolge anbelangt, notwendig an diese Zerlegung als weitere Bedingungen  $k_1 \ll k_2$  und  $k = k_1$  geknüpft.

Die Verhältnisse beim Kohlensäureester sowie der weitere Umstand, daß ganz allgemein die Monoalkyl- und Monoacylderivate der Geminal-Glykole meist schwer zu fassen sind,<sup>1</sup> sprechen dafür, daß wir auch für die Stufenfolge der Orthoameisensäureätherhydrolyse  $k_1 \ll k_2$  und  $k = k_1$  als wahrscheinlich anzunehmen haben.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> V. Meyer und P. Jacobson, Lehrb. organ. Chemie, 2. Aufl., I, 2 (Leipzig 1913), p. 82.

<sup>2</sup> Molekularkinetisch ist damit folgendes gesagt. Es handelt sich um die stufenweise Reaktion eines Stoffes mit zwei identischen und identisch gebundenen reaktionfähigen Gruppen X. Ein solcher Stoff hat das Formelbild  $XAAX$ . Er reagiert nach dem Stufenschema:



Bezeichnet  $x$  die Konstante der Gruppengeschwindigkeit des Stoffes  $XAAX$ , d. h. die Geschwindigkeit, mit welcher eine bestimmte Gruppe X dieses Stoffes reagiert, so ist die Geschwindigkeit  $k_1$ , mit welcher die eine oder die andere Gruppe in  $XAAX$  reagiert,  $k_1 = 2x$ . Was alsdann die Geschwindigkeit  $k_2$  nach der zweiten Stufe anbelangt, so sind hier drei Fälle zu unterscheiden:

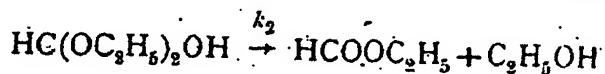
1. Die Reaktion der Gruppe X erfolgt unabhängig, d. h. (vgl. R. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 29 (1908), 91, und 36 (1915), 471) unbeeinflusst davon, ob die zweite Gruppe X noch vorhanden oder schon durch Z ersetzt ist. Dann ist  $k_2 = x$ .

Dieser Fall ist u. a. realisiert bei der sauren Verseifung und Veresterung der normalen Oxalsäurehomologen und der Weinsäure und bei der sauren und alkalischen Verseifung der Ester des Äthylenglykols. Bei der elektrolytischen Dissoziation zweiwertiger symmetrischer Säuren und Basen liegt er vor, wenn das Verhältnis  $\delta_1 : \delta_2$  der Konstanten der stufenweisen elektrolytischen Dissoziation 4 ist, was annähernd beim Phenolphthalein und beim Krystallviolet zutrifft, denn zwischen  $\delta_1 : \delta_2$  und den Verhältnissen der kinetischen Konstanten der Stufenfolgen der elektrolytischen Dissoziation besteht ein Zusammenhang:

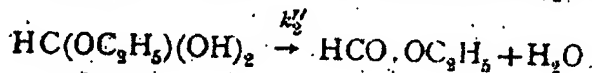
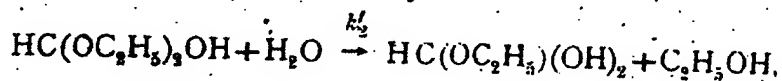
2. Die Reaktionsfähigkeit der Gruppe X ist eine abhängige, in der Weise, daß das X langsamer reagiert, wenn das andere X schon reagiert hat, also durch Z ersetzt ist. Dann ist  $k_2 < x$ . Dieser Fall scheint die Regel zu bilden. Er ist beispielsweise realisiert bei der alkalischen Verseifung der Ester der normalen Oxalsäurehomologen und der Weinsäure. Er ist ferner verwirklicht bei der stufenweisen elektrolytischen Dissoziation der symmetrischen Säuren und Basen, indem  $\delta_1 : \delta_2$  in der Regel größer, sehr häufig sehr viel größer als 4 ist. (Vgl. E. Q. Adams, Journ. Am. Chem. Soc., 38 (1916), 1503).

3. Die Reaktion der Gruppe X ist eine abhängige, in der Weise, daß das X rascher reagiert, wenn das andere X bereits reagiert hat. Dann ist  $k_2 > x$ . Dieser Fall ist bei der Verseifung der Kohlensäureester realisiert. Er scheint vielleicht ganz allgemein bei der Verseifung der Äther und Ester der Geminalglykole verwirklicht zu sein.

Analog wie beim Kohlensäureester kann auch bei unserem Orthoäther die rasche Reaktion nach der zweiten Stufe entweder das Ergebnis eines intramolekularen Vorganges:



oder das einer weiteren Stufenfolge:



sein, worüber nicht entschieden zu werden vermag.

Eine andere, auf Grund unseres reaktionskinetischen Befundes zu erörternde Frage ist die nach der Charakterisierung der chemischen Natur des Äthylorthoformiats. In dieser Hinsicht ist jedenfalls zu sagen, daß letzteres aus der Klasse der Ester auszuscheiden und in die Gruppe der Äther einzureihen ist.

Bezeichnet *R* ein Alkyl, *A* ein Acyl, so lassen sich hinsichtlich des Vorganges der Hydrolyse sowie der ganzen übrigen chemischen Charakteristik drei Typen von Stoffen mit ätherartig gebundenem Sauerstoffatom feststellen:

Typus I. (Äther):  $ROR'$

• II (Ester):  $AOR$

• III (Anhydride):  $AOA'$

Diese Trennung wird als keine prinzipielle, sondern wahrscheinlich nur als eine graduelle aufzufassen sein, denn, wie P. E. Verkade<sup>1</sup> gezeigt hat, besteht zwischen Carbonsäure einerseits, Alkohol andererseits weitgehende Übereinstimmung und hinsichtlich des chemischen Verhaltens der beiden Stoffklassen — wenn man von den spezifischen Reaktionen der Carbonsäuren, die durch die Carbonylgruppe bedingt sind, absieht — kein grundsätzlicher Unterschied.

Wenn auf der einen Seite eine Analogie zwischen Acyl und Alkyl besteht, so besteht auf der anderen Seite eine solche zwischen Alkyl und Wasserstoff. Die Auffassung des Wasserstoffatoms als einfachstes Alkyl der Grenzkohlenwasserstoffe reicht bis auf J. H. van't Hoff<sup>2</sup> zurück und wurde vor einiger Zeit namentlich von K. Kubierschky<sup>3</sup> überzeugend dargetan. Unsere Übersicht schließt daher die freien Carbonsäuren als Grenzfälle der Ester und die Alkohole und das Wasser als Grenzfälle der Äther ein. Die

<sup>1</sup> Chem. Weekblad, 11 (1914), 754; vgl. auch ibid. 75 (1918), 203.

<sup>2</sup> Ansichten über die organ. Chemie (Braunschweig 1878), 281.

<sup>3</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie, 26, 1. (1913), 730.

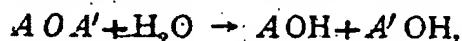
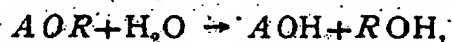
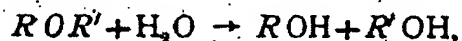
wichtige Reaktion der Verseifung oder Hydrolyse erweist sich alsdann als ein Fall von »Umesterung«, worunter man die Erscheinung versteht, daß die Stoffe mit einem Äthersauerstoff in Reaktion mit anderen Stoffen mit Äthersauerstoff ihre Acyle und Alkyle auszutauschen vermögen.

Geht man von mehrwertigen Alkoholen und Carbonsäuren sowie den Zwittergebilden, den Oxy-carbonsäuren, aus, so vermögen diese Stoffe neben den »äußeren« auch innere Äther, Ester und Anhydride zu bilden. Die Carbonylverbindungen beispielsweise sind alsdann als innere Äther der Geminalglykole aufzufassen. In unsere Übersicht fallen somit alle organischen Verbindungen mit einem Sauerstoffatom, dessen zwei Valenzen an C oder H gebunden sind.

Andere organische Verbindungen lassen sich wieder, von unseren drei Typen ausgehend, in der Weise abgeleitet denken, daß man schrittweise R, A, RO, AO oder O durch andere analoge Elemente oder Elementgruppen ersetzt, wodurch man zu Verbindungen gelangt, die in bezug auf Verhalten und Synthese nähere oder fernere Analogie mit den Äthern, Estern und Anhydriden zeigen. Auf diesem Wege gelangt man zu einer Systematik der organischen Verbindungen, als deren Urtyp sich der allgemeinste unserer drei Typen, der Estertypus, hinstellt.<sup>1</sup>

Bestehen also deutliche Übergänge und Kontinuitäten, so empfiehlt es sich dennoch im Interesse der Klassifikation und Einreihung der einzelnen Stoffe in zusammengehörige Gruppen, vornehmlich das Unterschiedliche und Trennende hervorzuheben. Das Aufzeigen der Kontinuitäten und die Aufsuchung der Gesetze ihrer Abstufung sind Aufgaben der späteren Entwicklung.

Zu den Reaktionen unserer drei Stofftypen, die auch quantitativ untersucht und also am genauesten bekannt sind, gehört der Vorgang der Hydrolyse oder Verseifung nach den Reaktionsgleichungen:



welche Reaktionen in entsprechend starker Verdünnung mehr oder weniger vollständig verlaufen.

<sup>1</sup> Es wäre von großem Reiz, auf die »Estersystematik« der organischen Stoffe des näheren einzugehen. Ich will dies vertagen, bis mehr experimentelles Material, vor allem Geschwindigkeitsmessungen, vorliegen werden. Die »Reaktionsfähigkeit« der Stoffe, die »Beweglichkeit« der Atome und Gruppen finden in den Geschwindigkeitskonstanten ihren exakten Ausdruck, wobei zu berücksichtigen ist, daß bekanntlich das Stattfinden oder Ausbleiben einer denkbaren Reaktion in der organischen Chemie weit häufiger als durch energetische Momente durch kinetische bedingt wird, woraus die Bedeutung der chemischen Kinetik für die organische Chemie hervorgehen mag. (A. S.)

Der aus dem allgemeinen Streben nach einer möglichst einheitlichen Darstellung alles Naturgeschehens hervorgegangene Grundsatz der chemischen Kinetik, alle möglichen Reaktionen als auch wirklich erfolgend anzusehen, führt uns dazu, für den Vorgang der Hydrolyse bei unveränderlicher Wasserkonzentration das allgemeine Zeitgesetz einer Nebenwirkung anzunehmen:

$$\frac{-dV}{dt} = k_a [\text{OH}'] V + k_s [\text{H}'] V + k_w V, \quad (11)$$

wo  $V$  die Konzentration des hydrolysierenden Stoffes bedeutet. Die drei Geschwindigkeitskonstanten  $k_a$ ,  $k_s$ ,  $k_w$  sollen als die Konstanten der alkalischen Verseifung, der sauren Verseifung und der Wasserverseifung bezeichnet werden.

Die Konzentrationen  $[\text{OH}']$  und  $[\text{H}']$  sind voneinander nicht unabhängig, sondern durch die Beziehung verknüpft:

$$[\text{H}'] [\text{OH}'] = w, \quad (12)$$

wobei zu bemerken ist, daß die zu dieser Gleichgewichtsbedingung führenden Reaktionen erfahrungsgemäß mit überragender Geschwindigkeit sich einstellen, so daß die Beziehung (12) immer erfüllt ist.

Aus (11) und (12) ist ohnweiterers ersichtlich, daß bei einer bestimmten Azidität die Verseifungsgeschwindigkeit  $-dV/dt$  ein Minimum sein muß. Wir erfahren die Minimumbedingung, wenn wir nach Einsetzung von  $[\text{OH}']$  aus (12) in (11) letztere Gleichung nach  $[\text{H}']$  differenzieren und die Ableitung gleich Null setzen, wobei wir bekommen:

$$[\text{H}'] = \sqrt{w \frac{k_a}{k_s}}. \quad (13)$$

Man kann die Bedingung (13) auch in der Form schreiben:

$$\frac{[\text{H}']}{[\text{OH}']} = \frac{k_a}{k_s}, \quad (14)$$

die besagt, daß die Verseifungsgeschwindigkeit ein Minimum ist, wenn sich  $[\text{H}']$  zu  $[\text{OH}']$  wie die Konstante der alkalischen zur Konstante der sauren Verseifung verhält.

Denken wir uns die Verseifung bei konstanter Azidität, etwa durch einen geeigneten Puffer geregelt, verlaufend, so ist ihre Minimalgeschwindigkeit durch die Gleichung gegeben:

$$\frac{-dV}{dt} = 2 k_m V + k_w V, \quad (15)$$

wo  $k_m$  die Bedeutung hat:

$$[\text{OH}'] k_a = [\text{H}'] k_s = k_m. \quad (16)$$

Auf der anderen Seite gibt es zwei Höchstwerte der Geschwindigkeiten der Verseifung, deren Bedingungen man sich durch Anwendung möglichst alkalischer, beziehungsweise möglichst saurer Lösungen nähern kann, in diesem Vorhaben aber theoretisch und praktisch auf Grenzen stößt.

Aufgabe der Kinetik ist es, alle drei Verseifungskonstanten zahlenmäßig, wenigstens der Größenordnung nach, zu ermitteln. Relativ hohe Werte der einen oder der anderen der drei Konstanten werden leicht zu messen, beziehungsweise, wenn die betreffende Reaktion unmeßbar rasch, leicht festzustellen sein. Anders steht es mit den relativ kleinen Werten.

Soll eine kleine Konstante der Wasserverseifung gemessen werden, so wird man die Bedingung der Minimumgeschwindigkeit herbeiführen. Alsdann wird  $k_w$  noch zu messen sein, wenn es von derselben Größenordnung ist wie  $2k_m$  [siehe Gleichung (15)]. Wenn  $k_w \ll 2k_m$ , so besteht keine Aussicht, seinen Wert feststellen zu können.

Zwecks Messung eines relativ kleinen  $k_a$  oder  $k_s$  wird man sich den Bedingungen der Maximalgeschwindigkeiten nähern. Der Fall, daß man beispielsweise  $k_s$  in stark saurer Lösung darum nicht messen kann, weil selbst unter dieser Bedingung  $k_s[H^+]$  klein gegenüber  $k_a[OH^-]$  ist, ist nach den bisherigen Erfahrungen, die bezüglich der Größenordnung der Konstanten gemacht worden sind, kaum zu erwarten. Nach diesen Erfahrungen ist der Bereich der Verseifungskonstanten, wenn an sich groß, so doch wesentlich kleiner als der der realisierbaren Aziditäten von rund 14 Zehnerpotenzen. Man wird also im äußersten Falle Stillstand der Verseifung und damit die Unmeßbarkeit von  $k_s$  infolge seiner Kleinheit feststellen können.

Dagegen kommt es vor, daß man sich über die Größenordnung beispielsweise von  $k_s$  darum keine Vorstellung verschaffen kann, weil selbst in stark saurer Lösung  $k_s[H^+]$  klein gegenüber  $k_w$  ist. Alsdann gelingt es mitunter durch Zugabe eines inerten Lösungsmittels das Verhältnis  $k_s[H^+] : k_w$  zugunsten von  $k_s[H^+]$  soweit zu verschieben, um wenigstens die Tatsache des Vorliegens einer sauren Verseifung konstatieren zu können.

Überblicken wir nunmehr die Verseifung unserer drei Stofftypen mit Äthersauerstoffatomen bezüglich der absoluten und relativen Werte von  $k_a$ ,  $k_s$  und  $k_w$ ; so ist auf Grund bisheriger Beobachtungen und Messungen folgendes festzustellen.

**Carbonsäureester.** Die Konstante der alkalischen Verseifung ist sehr groß und bei den einzelnen Estern sehr verschieden. Beispielsweise ist sie für das erste Methyl des Oxalsäureesters von der Größenordnung<sup>1</sup>  $10^6$ , für eine große Zahl anderer Methylester von der Größenordnung 1 und darunter.

<sup>1</sup> Literatur bei A. Skrabal und A. Matievitz, Monatshefte für Chemie, 39 (1918), 765; A. Skrabal und E. Singer, ibid., 44 (1920), 339.



Die Konstante der sauren Verseifung ist klein, bei den verschiedenen Estern nicht sehr verschieden, von der ungefähren Größenordnung  $10^{-2}$  und darunter.

Das Verseifungsgeschwindigkeitsminimum liegt demnach in der Nähe des Neutralpunktes, aber immer auf der sauren Seite desselben, beispielsweise für Äthylacetat bei  $[H'] = 3 \times 10^{-6}$ .

Eine Wasserverseifung ist im allgemeinen nicht festzustellen, womit gesagt ist, daß ein etwaiges  $k_w$  unter allen Verhältnissen klein gegenüber  $k_a[OH']$  oder  $k_s[H']$  ist. Soweit Messungen im Verseifungsminimum vorliegen, sprechen sie für ein selbst gegenüber  $2k_m$  [Gleichung (15)] verschwindend kleines  $k_w$ . Es wäre wünschenswert, diese Messungen zu vermehren und insbesondere auch auf Ester mit extremen Verseifungsgeschwindigkeiten auszudehnen.

Alkalische neben saurer Verseifung bei nicht nachweisbarer Wasserverseifung und  $k_a > k_s$  bedingen bei den Carbonsäureestern ein scharf ausgeprägtes Verseifungsminimum im Gebiete der schwach sauren Reaktion, wie aus der Kurve II der Figur (Abszisse Azidität, Ordinate Reaktionsgeschwindigkeit für  $V=1$ , beide in logarithmischer Zählung) am Äthylacetat als Beispiel zu ersehen ist.

Die hier dargelegten Beziehungen zwischen den drei Konstanten gelten nur als Regel für die Carbonsäureester. Bei Sulfonsäureestern und Mineralsäureestern liegen die Verhältnisse wesentlich anders.<sup>1</sup>

Aber auch bei den Carbonsäureestern gibt es bemerkenswerte Abweichungen von der Regel. So haben H. Johansson und H. Sebelius<sup>2</sup> bei der Hydrolyse des Glykolids zu Glykologlykolsäure und des Lactids zu Lactomilchsäure neben einer unmeßbar raschen alkalischen Verseifung<sup>3</sup> und einer meßbaren sauren Verseifung eine meßbare Wasserverseifung feststellen können. Es liegt also hier der Fall einer Carbonsäureesterverseifung vor, bei welcher  $k_w$  gegenüber  $[H']k_s$  nicht mehr zu vernachlässigen ist.

Was die Lactone anbelangt, so verhalten sich die  $\gamma$ -Lactone normal, d. h. wie die Mehrzahl der übrigen Carbonsäureester. Was hingegen die  $\beta$ -Lactone betrifft, so konnten dieselben Forscher<sup>4</sup>

<sup>1</sup> J. J. A. Wijs, Zeitschr. f. physik. Chemie, 11 (1893), 492, und 12 (1893), 514; H. v. Euler und J. Laurin, Arkiv für Kemi, Mineralogi och Geologi, 7 (1920), Nr. 30.

<sup>2</sup> Literatur bei R. Wegscheider, Ber. chem. Ges., 52 (1919), 235.

<sup>3</sup> Ber. chem. Ges., 52 (1919), 745.

<sup>4</sup> Es ist uns inzwischen gelungen, auch diese rasche Reaktion zu messen, so daß nunmehr in dem Lactid ein Ester vorliegt, von welchem alle drei Konstanten  $k_a$ ,  $k_s$  und  $k_w$  dem Zahlenwerte nach bekannt sind. Wir werden über unsere Messungen in Bälde berichten.

<sup>5</sup> Ber. chem. Ges., 51 (1918), 480.

besonders extreme Abweichungen vom normalen Verhalten aufzeigen, insofern die Hydrolyse der  $\beta$ -Lactone durch Wasserstoffion nicht (oder wenig) katalysiert wird.

Hinsichtlich der geltenden Beziehung  $k_w \gg [H^+]k_s$  erinnern die  $\beta$ -Lactone bereits an die Säureanhydride:

**Carbonsäureanhydride.** Die Verseifung oder Hydratisierung der Carbonsäureanhydride<sup>1</sup> ist durch einen hohen Wert der Konstante der Wasserverseifung gekennzeichnet. Beispielsweise ist für Acetanhydrid bei 25°  $k_w = 0.17$ , entsprechend einer Halbierungszeit von rund 4 Minuten. Gegenüber diesem Betrag kommt  $[H^+]k_s$  schwer zur Geltung und die Behauptung von A. C. D. Rivett und N. V. Sidgwick,<sup>2</sup> daß Wasserstoffion die Hydratisierung der Säureanhydride nicht beschleunigt, ist leicht verständlich. Dem hingegen haben K. J. P. Orton und M. Jones<sup>3</sup> feststellen können, daß auch diese Hydrolyse durch Wasserstoffion beschleunigt wird, wenn auch nicht so augenscheinlich wie die Esterverseifung. Die beiden Forscher haben ferner gezeigt, daß die Säuren namentlich in wasserarmen Medien sehr wirksame Katalysatoren sind. Neben der Wasserverseifung ist also die saure Verseifung der Anhydride feststehend.

Die Beschleunigung der Hydratisierung der Anhydride durch Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) geht übrigens ganz zweifellos auch aus älteren Beobachtungen mehr qualitativer Natur hervor.<sup>4</sup>

Hydroxylion ist ein außerordentlich wirksamer Katalysator für die Hydratisierungsreaktion. Die Konstante der alkalischen Verseifung konnte bisher noch nicht ermittelt werden.<sup>5</sup> Die Schwierigkeiten liegen weniger an dem hohen Wert von  $k_a$  als an der Größe von  $k_w$ , sind also ähnlicher Art wie die, die sich der Ermittlung von  $k_s$  entgegenstellen. Weil die Verseifung in mittelstarksaurer Lösung eine reine Wasserverseifung ist, muß in diesen Lösungen  $[OH^+]k_a$  klein gegen  $k_w$  sein. Es wäre daher ein Leichtes,  $[H^+]$  derart zu verringern, daß  $[OH^+]k_a$  gegen  $k_w$  groß ist, alsdann ist aber, weil  $k_w$  an sich einen hohen Wert hat,  $[OH^+]k_a + k_w$  um so größer und damit die Reaktion an die Grenze der Meßbarkeit gelangt. Mit diesen Schwierigkeiten hat man also bei der Messung von  $k_a$  zu rechnen. Immerhin läßt sich schon heute sagen, daß das  $k_a$  langsam alkalisch verseifender Anhydride ungefähr ebenso groß ist wie das  $k_a$  rasch alkalisch verseifender

<sup>1</sup> Siehe insbesondere die Arbeiten von P. E. Verkade in den Rec. trav. chim.

<sup>2</sup> Journ. Chem. Soc., 97 (1910), 732 und 1677. Vgl. auch B. H. Wilsdon und N. V. Sidgwick, ibid., 103 (1913), 1959.

<sup>3</sup> Journ. Chem. Soc., 101 (1912), 1708.

<sup>4</sup> Vgl. u. a. J. Volhard, Liec. Ann., 262 (1892), 51; R. Wegscheider und E. Späth, Monatshefte für Chemie, 30 (1909), 841.

<sup>5</sup> Über eine Schätzung von  $k_a$  beim Kamphersäureanhydrid siehe B. H. Wilsdon und N. V. Sidgwick, Journ. Chem. Soc., 102 (1915), 679.

Ester.<sup>1</sup> Es ist also die Reaktionsfähigkeit eines Acyls  $A$  bezüglich der alkalischen Verseifung in dem Anhydrid  $AOA'$  im allgemeinen größer als in dem Ester  $AOR$ , so daß die Anhydride durchschnittlich rascher alkalisch verseifen als die Ester.

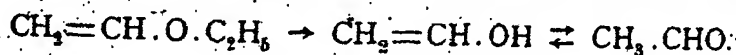
Nach dem Gesagten hat die Verseifungskurve der Carbonsäureanhydride ungefähr den Verlauf der Kurve III unserer Figur. Weil das Verhältnis  $k_a : k_s$  einen größeren Wert hat als bei den Estern, ist das Verseifungsminimum stärker nach der sauren Seite verschoben und infolge der Relation  $k_{iv} \gg 2 k_m$  überdies ganz eingeebnet.

Äther. Gegenüber den Estern und noch mehr gegenüber den Carbonsäureanhydriden sind die Äther sehr häufig, aber nicht immer durch große Reaktionsträgheit gekennzeichnet. Dieses geringe Reaktionsvermögen kommt auch in ihrem Verhalten im Hydratations- oder Verseifungsorgang zum Ausdruck. Mit Wasser reagieren viele Äther nur sehr langsam zu Alkohol und diese langsame Reaktion ist sehr wahrscheinlich eine saure Verseifung.

Die ältesten hierhergehörigen Beobachtungen am Äthyläther verdanken wir A. Lieben.<sup>2</sup> Reiner Äther zeigt bei Gegenwart von Wasser nach einigen Monaten, rascher bei 100° im Einschmelzrohr, Jodoformreaktion infolge Alkoholbildung. Der Umstand, daß basische Körper, wie Kalk und Ätzkali, den Äther nach Lieben nicht angreifen, während Säuren und Salze ihn verändern, spricht mit einiger Wahrscheinlichkeit dafür, daß auch die Reaktion mit Wasser keine reine Wasserverseifung, sondern eine saure, durch das Wasserstoffion des Wassers bedingte Verseifung ist. Es ist also immer  $[H^+] k_s > k_{iv}$ .

Daß die Hydrolyse der Äther eine saure Verseifung ist, folgt aus zahlreichen Beobachtungen an rascher hydrolysierenden Äthern und aus einigen Messungen. Der Wert der Konstanten  $k_s$  ist sehr von der Natur des Alkyls abhängig. Nach A. Eltekoff<sup>3</sup> verseifen die Äther tertiärer Alkohole rascher als die Äther sekundärer Alkohole, letztere wieder rascher als die Äther primärer Alkohole, die Äther ungesättigter Alkohole verseifen rascher als die Äther gesättigter Alkohole.

Besonders rasch hydrolysieren unter dem Einfluß von Säuren, beziehungsweise des Wasserstoffions die Enoläther.<sup>4</sup> So wird Vinyläthyläther nach J. Wislicenus<sup>5</sup> durch Eintropfenlassen in verdünnte Schwefelsäure glatt in Alkohol und Aldehyd gespalten:



<sup>1</sup> Ich hoffe über die alkalische Verseifung der Anhydride, wenigstens was die Größenordnung von  $k_a$  anbelangt, demnächst berichten zu können. (A. S.).

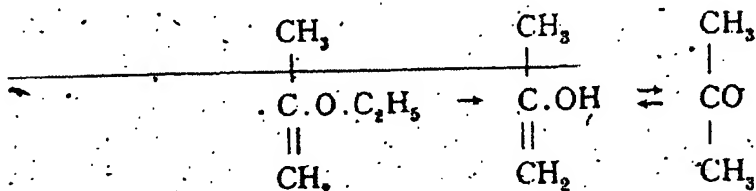
<sup>2</sup> Lieb. Ann., 165 (1873), 134.

<sup>3</sup> Ber. chem. Ges., 10 (1877), 704. und 1902.

<sup>4</sup> L. Knorr, Ber. chem. Ges., 39 (1906), 1409.

<sup>5</sup> Lieb. Ann., 192 (1878), 119.

Nach A. Faworsky<sup>1</sup> wird Isopropenyläthyläther schon durch 1%ige-Schwefelsäure rasch und in der Kälte vollständig in Alkohol und Aceton zerlegt:



Ebenso wie die Äther tertiärer Alkohole rascher hydrolysieren als die Äther sekundärer Alkohole, scheinen auch die Äther tertiärer Enole rascher zu reagieren als die Äther der Enole, deren Hydroxyl sekundär gebunden ist.

Die größere Hydrolysegeschwindigkeit der Enoläther gegenüber der geringeren der Äther ungesättigter Alkohole entspricht dem viel größeren Einfluß der  $\alpha$ -Substitution gegenüber dem der  $\beta$ -Substitution.

Im Gegensatz zu den rasch hydrolysierenden Äthern der tertiären Enole sind die Phenoläther durch große Beständigkeit gekennzeichnet, ein Zeichen, daß nicht allein die Art der Bindung der Alkoholgruppe, sondern die gesamte Kernstruktur des Alkyls für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend ist.

Äthernatur besitzen ferner die Aldehyd- und Ketonacetale.<sup>2</sup> Sie werden bei Gegenwart von Säuren rasch zu Alkohol und Aldehyd, beziehungsweise Keton hydrolysiert.<sup>3</sup> Auch hier scheinen die Acetale der Ketone leichter zu reagieren als die der Aldehyde.<sup>4</sup>

Im Anschluß an die Acetale wären die Polysaccharide und Glykoside namhaft zu machen. Ihre Hydrolyse, wie die vieluntersuchte Rohrzuckerinversion, oder die Spaltung des Salicins<sup>5</sup> in Dextrose und Saligenin, sind saure Verseifungen, indem die Hydrolysegeschwindigkeit der Wasserstoffionkonzentration proportional ist.

Gewissermaßen potenziert erscheint der Äthercharakter in den Orthocarbonsäureäthern, die drei Alkoxygruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden haben. Die saure Verseifung erfolgt hier, wie wir für einen Fall zeigen konnten, auch in neutraler Lösung mit großer, ja selbst noch in schwach alkalischer Lösung mit merklicher Geschwindigkeit.

<sup>1</sup> Journ. prakt. Chemie, [2], 37 (1888), 534.

<sup>2</sup> Mit der Messung der Hydrolyse der Acetale sowie der Acylderivate der gem. Glykole, welche letztere natürlich Esternatur besitzen, sind wir derzeit beschäftigt (A. S.).

<sup>3</sup> M. Delépine, Compt. rend., 132 (1901), 331. Vgl. auch M. Grdzki, Ber. chem. Ges., 16 (1883), 512.

<sup>4</sup> L. Claisen, Ber. chem. Ges., 40 (1907), 3903.

<sup>5</sup> A. A. Noyes und W. J. Hall, Zeitschr. physik. Chemie, 18 (1895), 240.

Die Bezeichnung der alkylierten Orthocarbonsäuren als Ester ist somit nicht gerechtfertigt. Auch die hypothetischen Muttersubstanzen tragen ihren Namen mit Unrecht, sie wären sachgemäßer als Geminalglyoerine zu bezeichnen; das erste Glied  $\text{HC(OH)}$ , sollte also Methenylglycerin heißen.<sup>1</sup>

Stellt man den Wert 70000 für Methenylglycerinäthyläther, 0.01 für die Rohrzuckerinversion<sup>2</sup> und den sicher sehr kleinen Wert der bisher noch nicht quantitativ gemessenen sauren Äthylätherhydrolyse in eine Parallele, so erhält man eine Vorstellung von dem Bereich, innerhalb welchen das  $k_s$  der Ätherverseifung sich bewegen kann.

Dieser Bereich steht an Umfang sicherlich nicht nach dem Bereich von  $k_a$  bei der Esterverseifung und ist mutmaßlich ebenso umfassend wie der Bereich von  $k_a$  der Anhydridverseifung.

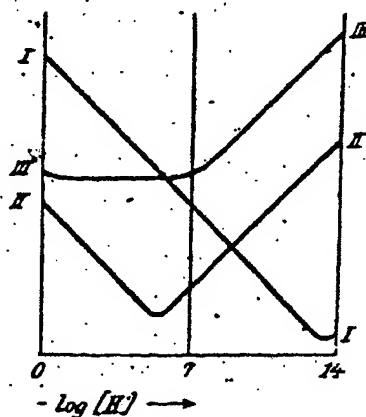
Die reaktionsfähigen Äther sind durch ein großes  $k_s$  ebenso gekennzeichnet, wie die reaktionsfähigsten Anhydride durch ein großes  $k_a$ . Die Ester halten die Mitte, ihre reaktiven Vertreter haben hohe Werte von  $k_s$  und  $k_a$ , die aber, an den Werten von  $k_s$ , beziehungsweise  $k_a$  der reaktiven Äther, beziehungsweise Anhydride gemessen, mutmaßlich zurückbleiben.

Mit der Verseifungsgeschwindigkeit symbar verläuft die allgemeine Reaktionsfähigkeit der Äther, Ester und Anhydride. Die rasch verseifenden Vertreter dieser Stoffklassen sind daher auch die wirksamsten Alkylierungs-, beziehungsweise Acylierungsmittel. Man macht von ihnen in der Synthese Gebrauch. Die langsam verseifenden sind hingegen als inerte Lösungsmittel von praktischer Bedeutung.

Nach den numerischen Werten der Verseifungskonstanten kommen für diesen Zweck vor allem die Äther gesättigter, primärer Alkohole in Betracht.

Was  $k_a$  und  $k_w$  der Ätherverseifung anbelangt, so sind, soweit Messungen vorliegen, Anzeichen für eine merkliche Wasserverseifung nicht vorhanden. Ähnlich wie bei den Estern, dürfte also auch bei den Äthern  $k_w$  klein gegenüber  $[\text{H}^+]k_s$  sein.

Dagegen liegen zuweilen Anzeichen einer alkalischen Verseifung vor, wenn auch die Gebiete, wo Äther vorwiegend alkalisch verseifen, kaum mehr in den Bereich wässriger Lösungen fallen.



<sup>1</sup> Vgl. auch W. Lippert, Lieb. Ann., 276 (1893), 178.

<sup>2</sup> W. Ostwald, Journ. prakt. Chemie, 29 [2], (1884), 385.

So werden die Phenoläther bei längerem Erhitzen mit alkoholischem Alkali oder durch die Alkalischmelze gespalten.<sup>1</sup> Äther mehrwertiger Phenole werden dabei, ganz so wie die Ester mehrwertiger Carbonsäuren, partiell oder stufenweise verseift.<sup>2</sup>

Jedenfalls ist das  $k_a$  bei den typischen Äthern sehr klein gegenüber dem  $k_s$ , so daß das Verseifungsminimum im stark alkalischen Gebiete liegen und mitunter gar nicht realisierbar sein dürfte. Aus Stetigkeitsgründen wird man aber auf ein Verseifungsminimum schließen dürfen.

Die Kurve I der Figur zeigt den Verlauf der Verseifungskurve der Äther, wie wir ihn auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen als typisch für diese Stoffklasse anzunehmen einigermaßen berechtigt sind.

Ordnen wir sonach die drei Stofftypen mit Äthersauerstoffatom in die Reihe:

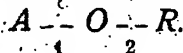
Äther, Ester, Anhydride,

so nehmen in derselben Reihenfolge die numerischen Werte von  $k_w$  und des Verhältnisses  $k_a : k_s$  zu, während sich das Verseifungsminimum aus dem Gebiete der stark alkalischen Reaktion in das Gebiet der sauren Reaktion verschiebt und gleichzeitig immer mehr abflacht.

Daß hier alle Abstufungen aufzutreten vermögen, wurde schon betont. So vermitteln die Phenoläther den Übergang von den Äthern zu den langsam verseifenden Estern, die Lactide und  $\beta$ -Lactone den Übergang von den Estern zu den Carbonsäureanhydriden. Derartige Übergänge werden sich bei weiterem Studium des Verseifungsphänomens noch vielfach auffinden lassen.

Von den drei Stofftypen sind die Ester am besten untersucht und demgemäß ist auch die Theorie der Esterverseifung<sup>3</sup> bisher am weitesten gediehen. Jeder neue Standpunkt wird auf dieses vielerörterte Problem auch neues Licht zu werfen vermögen. Es fragt sich, ob dies nicht auch für den von Verkade und im Vorliegenden auch von uns eingenommenen Standpunkt der Analogie der drei Stofftypen mit Äthersauerstoffatom zutrifft.

Wie schon van't Hoff<sup>4</sup> dargetan hat, besitzt der Ester AOR zwei Stellen im Molekül, an welchen der Angriff der verseifenden Agentien (Wasser, Säure, Base) stattfinden kann:



<sup>1</sup> R. Stoermer und B. Kahlert, Ber. chem. Ges., 34 (1901), 1812.

<sup>2</sup> L. Bouveault, Bull. Soc. Chim., [3], 19 (1898), 75.

<sup>3</sup> Hinweise auf zusammenfassende Darstellungen dieser Theorien finden sich bei H. Johansson und H. Sebelius, Ber. chem. Ges., 52 (1919), 747, Fußnote 3.

<sup>4</sup> J. H. van't Hoff, Vorlesungen über theoret. und physik. Chemie, 2. Aufl., 3. Heft (Braunschweig 1903), p. 139.

Er vermutet, daß bei der Verseifung durch Alkali der Angriff an der Stelle 2, bei der Verseifung durch Säuren an der Stelle 1 erfolgt, und stützt seine Vermutung auf den damaligen Stand der Untersuchungen, wonach die Geschwindigkeit bei der alkalischen Verseifung in erster Linie von der Natur des Alkyls, bei der sauren von der Natur des Acyls bestimmt werden soll.

Das Material, das van't Hoff vorgelegen ist, ist ganz unzulänglich. Man braucht sich nur die Werte von  $k_a$  für die Methylester der Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure, Oxaminsäure,<sup>1</sup> Oxalsäure, Malonsäure, Sebacinsäure etc. vor Augen zu halten, um sofort zu erkennen, wie ungeheuer groß der Einfluß des Acyls bei der Verseifung mit Basen ist. Damit fällt die Vermutung van't Hoff's in sich zusammen.

Aus der Tatsache, wonach  $k_a$  gegenüber  $k_s$  bei den Säureanhydriden, die nur die Stelle 1 haben, sehr groß, bei den Äthern, die nur die Stelle 2 aufweisen, verschwindend klein ist, wäre viel eher zu schließen, daß bei der Esterverseifung durch Alkali der Angriff an der Stelle 1, durch Säuren an der Stelle 2 erfolgt. Also gerade das Gegenteil der van't Hoff'schen Hypothese.

Man wird aber richtiger gehen, wenn man sich wieder der Auffassung anschließt, wonach jede mögliche Reaktion auch tatsächlich stattfindet. Dann wird man annehmen müssen, daß bei allen drei Arten der Esterverseifung (alkalische, saure und Wasserverseifung) der Angriff an beiden Stellen 1 und 2 erfolgt, denn die Anhydride, die nur die Stelle 1 haben, gehen de facto, die Äther, die nur die Stelle 2 haben, wenigstens grundsätzlich alle drei Verseifungswege.

Für die Ester — und analog für die »Mischäther«<sup>2</sup> und »Mischanhydride«<sup>3</sup> — gelten dann Überlegungen, die man allgemein für Stoffe mit zwei reaktionsfähigen Gruppen machen kann und in ähnlicher Weise auch wiederholt gemacht hat. Die Verseifung des Esters AOR erfolgt hiernach nach den zwei Nebenreaktionen oder — weil letztere identisch und nur in bezug auf ihren »Reaktionsmechanismus« verschieden sind — nach den zwei »Quasinebenreaktionen«:<sup>3</sup>



<sup>1</sup> Die Veröffentlichung einer Untersuchung über die Oxaminsäureesterverseifung erfolgt ungefähr gleichzeitig. (A. S.)

<sup>2</sup> Diese Bezeichnungsweise erscheint uns nicht nur kürzer, sondern auch sachgemäßer als die übliche: »gemischte Äther« und »gemischte Anhydride«.

<sup>3</sup> Ist die Ungleichheit der beiden Hälften des Moleküls nicht wie hier auf die beiden Liganden, sondern auf die Unsymmetrie des Kerns zurückzuführen, ist also der Stoff mit den ungleichen Hälften von der Formel X-AB-X, so verlaufen wirkliche Nebenreaktionen mit Folgewirkungen.



Bedeutet  $x_1$  den Umsatz und  $k'_a, k'_s, k'_w$  die drei Konstanten der ersten Reaktion,  $k''_a, k''_s, k''_w$  die entsprechenden Größen der zweiten Reaktion, so gilt für die allein-meßbare Summengeschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d(x_1 + x_2)}{dt} = (k'_a + k''_a)[OH'](a - x) + (k'_s + k''_s)[H'](a - x) + (k'_w + k''_w)(a - x), \quad (17)$$

wenn  $a$  die Anfangskonzentration des Esters ist.

Ein Vergleich mit Gleichung (11) ergibt für die Konstanten  $k_a, k_s, k_w$  der Verseifung des Esters AOR die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} k_a &= k'_a + k''_a \\ k_s &= k'_s + k''_s \\ k_w &= k'_w + k''_w \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Sind die beiden, an das Äthersauerstoffatom gebundenen, reaktionsfähigen Gruppen identisch, liegt also ein »Reinäther« ROR oder ein »Reinanhydrid« AOA vor, so ist notwendig  $k'_a = k''_a$  usw. und demgemäß

$$\begin{aligned} k_a &= 2k'_a = 2k''_a, \\ k_s &= 2k'_s = 2k''_s, \\ k_w &= 2k'_w = 2k''_w. \end{aligned}$$

Es bedeuten dann  $0.5 k_a, 0.5 k_s, 0.5 k_w$  die Geschwindigkeiten, mit welchen eine bestimmte Gruppe aus dem Reinäther oder dem Reinanhydrid verseift, oder die »Gruppengeschwindigkeiten«. Sie sind natürlich halb so groß wie die Geschwindigkeiten  $k_a, k_s, k_w$ , mit welchen die eine oder die andere der identischen Gruppen reagiert.

Bei Reinäthern und Reinanhydriden sind mit den experimentell ermittelbaren Konstanten  $k_a, k_s, k_w$  also auch die Gruppenkonstanten  $k'_a = k''_a = 0.5 k_a$  usw. gegeben, bei Mischoxyden bleiben sie unbekannt.

Es fragt sich nun, ob man aus den Konstanten der beiden Reinoxide  $XOX$  und  $X'OX'$  auf die Konstanten des Mischoxydes  $XOX'$  zu schließen vermag.

Dies ist ohneweiters in dem Grenzfall möglich, daß die reaktionsfähigen Gruppen unbeeinflusst und unabhängig voneinander reagieren. Wenn also das  $X$  mit derselben Gruppengeschwindigkeit aus dem  $XOX$  wie aus dem  $XOX'$ , und das  $X'$  mit derselben Gruppengeschwindigkeit aus dem  $X'OX'$  wie aus dem  $XOX'$  herausverseift, dann ist



$$\left. \begin{aligned} k_a &= 0.5(p_a + q_a), \\ k_s &= 0.5(p_s + q_s), \\ k_w &= 0.5(p_w + q_w), \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

wö die indizierten  $k$  die Konstanten des Mischoxydes und  $p$  und  $q$  die der beiden Reinoxide bezeichnen.

Die Gleichungen (19) besagen, daß die Geschwindigkeit gleich der Summe der Gruppengeschwindigkeiten oder daß die Geschwindigkeit des Mischoxydes gleich dem arithmetischen Mittel aus den Geschwindigkeiten der beiden Reinoxide ist.

Prüft man die Gleichungen (19) an der Hand der Messungen, so zeigt sich, daß sie in der Wirklichkeit nicht erfüllt sind. Nehmen wir Äthylacetat als Beispiel, so würden die  $k$  die Verseifungskonstanten dieses Esters, die  $p$  die Konstanten des Essigsäureanhydrids, die  $q$  die Konstanten des Äthyläthers bedeuten. Von den Konstanten der beiden Reinoxide ist zwar nur die Wasserkonstante des Anhydrids dem Werte nach bekannt, doch weiß man mit Sicherheit, daß  $q_a$  gegenüber  $p_a$  und  $q_w$  gegenüber  $p_w$ , und sehr wahrscheinlich auch  $q_s$  gegenüber  $p_s$  verschwindend klein ist. Hieraus und aus (19) würde folgen, daß auf allen drei Verseifungswegen das Äthylacetat halb so rasch reagieren sollte als das Acetanhydrid. Nicht nur bloß, daß dies bei weitem nicht zutrifft, auch die wechselseitigen Verhältnisse der drei Verseifungskonstanten sind bei dem Ester ganz andere als bei dem Anhydrid, wie weiter oben gezeigt worden ist.

Nun sind Acetyl und Äthyl zwei fern voneinander abliegende Gruppen und es ist vielleicht von vornherein zu gewärtigen, daß die Gleichungen (19) zugrundeliegende Bedingung um so besser erfüllt ist, je ähnlicher sich in chemischer Hinsicht die beiden an den Brückensauerstoff gebundenen Gruppen verhalten. Als einen derartigen Fall können wir das von P. E. Verkade<sup>1</sup> gemessene Mischanhydrid der Essigsäure und Propionsäure heranziehen. Für 25° sind die Konstanten der Wasserverseifung der drei Stoffe die folgenden:

| Acetyloxyd | Propionyloxyd | Mischanhydrid |
|------------|---------------|---------------|
| 0.1641     | 0.0857        | 0.1206        |

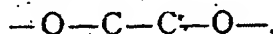
Auch in diesem denkbar günstigsten Falle ist Gleichung (19) nur ganz ungefähr erfüllt:

$$0.5(0.1641 + 0.0857) = 0.1249 \sim 0.1206$$

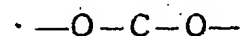
Die beiden an den Brückensauerstoff —O— gebundenen Gruppen reagieren somit nicht unabhängig voneinander, sie beeinflussen sich gegenseitig.

<sup>1</sup> Rec. trav. chim., 35 (1915), 79 und 299.

Das war nach den bei den Estern zweibasischer Säuren und zweisäuriger Alkohole gemachten bisherigen Erfahrungen ziemlich vorauszusehen. Nach diesen Erfahrungen ist die Bedingung der unbeeinflussten Reaktion zweier Gruppen um so besser erfüllt, je länger die Atomkette ist, die die beiden reaktionsfähigen Gruppen miteinander verbindet. Die kürzeste Kette, die in drei Fällen (saure Verseifung der Oxalsäureester, saure und alkalische Verseifung der Äthylenglykolester) noch unbeeinflusste Reaktion der Liganden zeigte, war die Kette



während bereits die Kette (Fall der Kohlensäureester und des Ortho-ameisensäureäthers)



außerordentlich starke gegenseitige Beeinflussung der Liganden ergab. Um so mehr ist letztere für die Kette  $X-O-$  zu erwarten.

An Stelle der Gleichungen (19) haben daher Gleichungen der Form

$$k = 0.5(pf + qg) \quad (20)$$

zu treten, wo  $f$  und  $g$  Faktoren sind, die die gegenseitige Beeinflussung der Gruppen  $X$  und  $X'$  in  $XOX'$  zahlenmäßig zum Ausdruck bringen. Die Faktoren müssen derart beschaffen sein, daß sie sich in dem Maße dem Werte Eins nähern, als  $X$  und  $X'$  der Identität nahekommen, so daß für  $X' = X$  auch  $f = g = 1$  wird, in welchem Grenzfall (20) in (19) übergeht.

An das Aufsuchen entsprechender Funktionen für  $f$  und  $g$  wird man schreiten können, wenn die drei Konstanten einer größeren Zahl von Reinäthern und Reinanhydriden sowie der entsprechenden Mischoxyde einmal bekannt sein werden. Einstweilen liegt nur ein einziger Fall vor, wo ein Probieren möglich ist: die schon erwähnte Wasserverseifung des Essigsäure-Propionsäureanhydrids. Hier läßt sich (20) in die Form<sup>1</sup> bringen:

$$k_w = 0.5 \left( p_w \sqrt{\frac{\delta_2}{\delta_1}} + q_w \sqrt{\frac{\delta_1}{\delta_2}} \right),$$

wo  $\delta_1$  die Dissoziationskonstante der Säure des Reinanhydrids mit der Verseifungskonstante  $p_w$  ist und  $\delta_2$  die analoge Bedeutung hat.

Setzt man  $\delta_1 = 1.82 \times 10^{-5}$  und  $\delta_2 = 1.31 \times 10^{-5}$ , so wird

$$k_w = 0.5(0.1641 \times 0.8484 + 0.0857 \times 1.1787) = 0.1201,$$

also innerhalb der Fehler identisch mit dem experimentell gefundenen Wert  $k_w = 0.1206$ .

<sup>1</sup> Diese Form steht in naher Beziehung zu den „reduzierten Hydratationskonstanten“ von Verkade.

Weil Essigsäure und Propionsäure chemisch sehr nahestehend sind, vermag diese Übereinstimmung vorläufig noch nicht viel zu besagen.

Aufgabe der chemischen Kinetik muß es sein, aus möglichst wenig Naturkonstanten die Geschwindigkeit der Verseifung aller Ester vorauszuberechnen. Hält man sich vor Augen, daß, wie vor kurzem<sup>1</sup> gezeigt werden konnte, neben der chemischen Natur der reagierenden Stoffe auch ihre Konzentration für den Grad der Unabhängigkeit der reagierenden Gruppen maßgebend ist, daß die »Konstanten« der Reaktionsgeschwindigkeit nur über geringe Bereiche annähernd konstant sind, so wird man nicht umhin können, E. Färber<sup>2</sup> recht zu geben, welcher den Ausspruch getan: »Jede Erklärung, auch die einer chemischen Reaktion, ist eine unendliche Aufgabe.«

### Die Verseifung des Ameisensäureäthylesters.

Auf die Hydrolyse des Methenylglycerinäthyläthers zu Ameisensäureester:



folgt die Verseifung des letzteren zu Ameisensäure:



Während die erste Reaktion mit merklicher Geschwindigkeit nur unter dem katalytischen Einfluß des Wasserstoffions erfolgt und also eine typische Ätherverseifung ist, wird die zweite Reaktion ebensowohl durch Wasserstoffion, wie Hydroxylion katalysiert, gehört also zur Klasse der Esterverseifungen.

Demgemäß gibt es eine saure und eine alkalische Verseifungskonstante der Reaktion (2). Die erstere wurde im vorhergehenden zu

$$k_s = 0.192$$

ermittelt. Die Konstante der alkalischen Verseifung wurde bisher nach zwei elektrochemischen Methoden und rein chemisch mit Hilfe einer Jodid-Jodat-Lösung als Wasserstoffionpuffer gemessen.

In letzterer Lösung verläuft die Reaktion langsamer als erwünscht. In einer Ammoniak-Ammonsalzlösung ist die Geschwindigkeit bequem meßbar, doch bestehen dieser Methode gegenüber Bedenken, da Nebenreaktionen unter Amidbildung nicht unwahrscheinlich sind. Die noch stärker alkalische Reaktion des Carbonat-

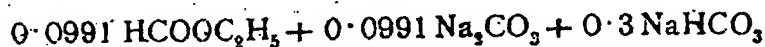
<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal und E. Singer, Monatshefte für Chemie, 47 (1920), 339.

<sup>2</sup> Die Naturwissenschaften, 8 (1920), 322.

Bicarbonatpuffers ermöglicht die Meßbarkeit nur bei großem Bicarbonatzusatz. Unter diesen Verhältnissen sind jene Übelstände in Kauf zu nehmen, auf welche schon ausführlich verwiesen wurde. Trotzdem erschien es mit Rücksicht darauf, daß bessere Methoden zurzeit nicht bekannt sind, angezeigt, die Reaktion auch auf diesem Wege zu messen.

Die Durchführung und Berechnung des Versuches geschah in derselben Weise wie seinerzeit.<sup>1</sup>

#### Versuch 12.



| $t$ | $\alpha-x$ | $k$            |
|-----|------------|----------------|
| 0   | 0.0592     | —              |
| 8   | 0.0506     | 0.17           |
| 21  | 0.0362     | 0.19           |
| 46  | 0.0262     | 0.16           |
| 215 | 0.0080     | 0.19           |
|     |            | Mittel... 0.18 |

Unter Benutzung von  $6 \times 10^{-11}$  für die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure berechnet sich für  $[\text{OH}] = 1$ :

$$k_a = 1080,$$

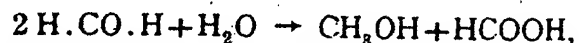
ein Wert, der mit dem in der Jodid-Jodatlösung gefundenen genügend übereinstimmt, wenn man bedenkt, daß die Aziditäten, bei welchen hier und dort gearbeitet wurde, um drei Zehnerpotenzen auseinanderliegen.

Der hohe Wert von  $k_a$  entspricht der Stärke der Ameisensäure. Die Anschauung, daß ein Ester in der Regel um so rascher verseift, je stärker seine Carbonsäure ist, ist wiederholt geäußert worden und im großen ganzen durch die Erfahrung so ziemlich bestätigt. Auffallend hingegen ist der hohe Wert  $k_s$  der sauren Verseifung. Die Ameisensäureester verseifen sauer 20- bis 30 mal rascher als die Essigsäureester und Homologen. Mit der Säurestärke kann das große  $k_s$  kaum in Zusammenhang gebracht werden, denn die Ester viel stärkerer Säuren als Ameisensäure verseifen sauer langsamer als die Ameisensäureester. Der hohe Wert von  $k_s$  scheint vielmehr in der chemischen Natur der Ameisensäure begründet zu sein.

In der Tat ist die Ameisensäure sowohl ihrem Verhalten wie ihrer Formel nach ebensoviel Carbonsäure (Wasserstoffcarbonsäure) wie Aldehyd (Oxyformaldehyd). Für die Aldehydnatur der Ameisensäure spricht ihre leichte Oxydierbarkeit, die ganz im

<sup>1</sup> A. Skrabal und E. Singer, Monatshefte für Chemie, 40 (1919), 363.

Gegensatz steht zur Schwierigkeit, mit welcher Essigsäure zu oxydieren ist, ferner der Umstand, daß sie, ähnlich dem Formaldehyd und gewissen Aldehyden überhaupt:



die Cannizzaro'sche Reaktion zu geben vermag:



Ameisensäure

Formaldehyd

Kohlensäure

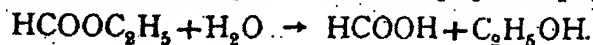
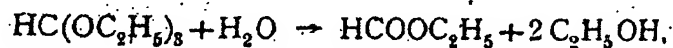
namentlich, wenn einzelne ihrer Salze rasch erhitzt werden, sowie schließlich der weitere Umstand, daß sie sich nach M. Prud'homme<sup>1</sup> auch ihren thermochemischen Daten nach wie ein Gemisch aus Carbonsäure und Aldehydalkohol verhält.

Man wird daher kaum fehlgehen, wenn man die rasche alkalische Verseifung des Äthylformiat auf seine Esternatur (Ameisensäureester), die rasche saure Verseifung auf seine Äthernatur (Äthoxyformaldehyd) zurückführt. Wie im vorstehenden gezeigt wurde, ist die rasche saure Verseifung für die reaktionsfähigen Äther charakteristisch. Als Äther eines sekundären Alkohols und im Hinblick auf die ähnliche Atomgruppierung wie im Methenylglycerinäther, mit welchem er im genetischen Zusammenhang steht, ist die rasche saure Verseifung des Äthoxyformaldehyds nicht verwunderlich.

In dem Äthylformiat haben wir demnach einen Stoff vorliegen, der den Übergang von den Estern zu den reaktionsfähigen Äthern vermittelt, ähnlich wie die Phenoläther den Übergang von den Äthern zu den reaktionsträgen Estern bilden.

### Zusammenfassung.

Es wurde die Hydrolysegeschwindigkeit des Orthoameisensäureäthyläthers gemessen. Sie verläuft über Ameisensäureester als faßbare Zwischenstufe:



Die zweite Reaktion ist eine gewöhnliche Esterverseifung. Ihre schon bekannten Konstanten der sauren und alkalischen Verseifung wurden neuerlich gemessen. Für 25° wurde  $k_s = 0.192$  und  $k_a = 1080$  gefunden.

Was die erste Reaktion anbelangt, so wurde festgestellt, daß sie in alkalischer Lösung unmeßbar langsam vor sich geht. Hieraus folgt, daß das Äthylorthoformiat weder durch Wasser allein noch unter dem Einfluß von Hydroxylion merklich hydrolysiert.

<sup>1</sup> Journ. de chim. physique, 16 (1918), 438.

Hingegen verläuft die Reaktion in stark saurer Lösung unmeßbar rasch. Die Bildung von Ameisensäure aus dem Orthoäther in mineralsaurer Lösung muß daher mit einer Geschwindigkeit erfolgen, die der Geschwindigkeit der sauren Verseifung des Äthylformiats  $k_s = 0.192$  gleichkommt. Die Messungen haben dies bestätigt.

Zur Messung der raschen Reaktion erwies sich ein Wasserstoffionpuffer aus primärem und sekundärem Phosphat geeignet. Zur Ermittlung des Reaktionsfortschrittes wurde der gebildete Ameisensäureester durch Analyse bestimmt. Letzterer reagiert bei der Azidität des Phosphatpuffers und während der Dauer der Versuche zu einem nur sehr geringen Ausmaß. Damit war der Vorgang der Hydrolyse des Orthoäthers zu Ameisenester isoliert und gleichzeitig sein Verlauf in einem Medium konstanter Azidität erreicht. Die Messungen ergaben eine Reaktion erster Ordnung und die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Wasserstoffionkonzentration. Die auf  $[H'] = 1$  bezogene Geschwindigkeitskonstante hat den im Vergleich mit anderen sauren Verseifungen ungewöhnlich hohen Wert  $k = 70000$ .

Im Anschluß an diese Experimentalergebnisse und im Zusammenhang mit hierhergehörigen Darlegungen von P. E. Verkade wurde die Verseifung der drei Stofftypen  $ROR'$ ,  $AOR$ ,  $AOA'$ , wo  $R$  Alkyle,  $A$  Acyle bedeuten, theoretisch besprochen und die Zugehörigkeit des Äthylorthoformiats zum Äthertypus aufgezeigt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**